ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre :
944

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Colette SERVANT
Docteur IIIe Cycle

1re Thèse : ETUDE DE L'INFLUENCE SPECIFIQUE DES ADDITIONS COBALT ET MOLYBDENE AUX ALLIAGES Fe-Ni, DE COMPOSITION VOISINE DE CELLE DES ACIERS " MARAGING " A 18 % DE NICKEL, SUR LES TRANSFORMATIONS MARTENSITE ⟺ AUSTENITE ET SUR LA CINETIQUE DE PRECIPITATION PAR REVENU DE LA MARTENSITE.

2me Thèse :

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 10 Mai 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRÉSIDENT: MM. A. GUINIER

EXAMINATEURS: P. LACOMBE, M. FAYARD, G. CIZERON, R. CASTRO

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549227_0044

T H E S E

Présentée

A L'UNIVERSITE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Colette SERVANT
Docteur IIIe Cycle

SUJET: ETUDE DE L'INFLUENCE SPECIFIQUE DES ADDITIONS COBALT ET MOLYBDENE AUX ALLIAGES Fe-Ni, DE COMPOSITION VOISINE DE CELLE DES ACIERS " MARAGING " A 18 % DE NICKEL, SUR LES TRANSFORMATIONS MARTENSITE ⟹ AUSTENITE ET SUR LA CINETIQUE DE PRECIPITATION PAR REVENU DE LA MARTENSITE.

Soutenue le devant la Commission

Président : M. A GUINIER

Examinateurs : M. P. LACOMBE
M. M. FAYARD
M. G. CIZERON

Invité : M. R. CASTRO

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents

A mes Amis

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée sous la direction de Monsieur le Professeur P. LACOMBE, dans les laboratoires de Métallurgie Physique de l' Université Paris XI, Centre d'Orsay et de l'I.N.S.T.N. de Saclay.

Je tiens à exprimer ma très profonde et respectueuse gratitude à Monsieur P. LACOMBE, Professeur à l'Université Paris XI et à l' Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

Je prie Monsieur G. CIZERON, Professeur à l'Université Paris XI et à l'I.N.S.T.N. de Saclay, qui m'avait déjà fait bénéficier de son expérience et de son aide constante en dirigeant efficacement mon travail de thèse de IIIe cycle, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour les nombreux conseils et les fructueuses critiques qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je suis profondément reconnaissante à Monsieur le Professeur A. GUINIER, Membre de l'Académie des Sciences, de l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de ma thèse.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur M. FAYARD, qui a assuré le parrainage de cette thèse auprès du Centre National de la Recherche Scientifique, des fructueuses discussions que nous avons eues.

J'exprime mes remerciements à Monsieur R. CASTRO, Directeur scientifique à la Société Ugine-Acier, d'avoir bien voulu se joindre au Jury de ma thèse.

Que Madame A.M. LEVELUT, Chargée de Recherches au C.N.R.S. dans le laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, qui m'a permis de réaliser quelques expériences de diffusion centrale des rayons X, soit assurée de ma gratitude.

J'adresse ma vive reconnaissance à tous mes collègues du laboratoire pour l'atmosphère agréable qu'on y trouve et l'aide amicale qu'ils m'ont toujours prodiguée. Je tiens à remercier plus particulièrement Monsieur G. MAEDER pour son amicale collaboration ainsi que Messieurs C. MAIRE et C. SEVERAC pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée dans le domaine de la microscopie électronique.

Je voudrais enfin remercier, l'ensemble du personnel technique et administratif des laboratoires de Métallurgie Physique d'Orsay et de l'I.N.S.T.N. de Saclay pour son amical dévouement.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1 à 3
CHAPITRE I : ELABORATION DES ALLIAGES ET METHODES EXPERIMENTALES	4 à 15
I - 1. Elaboration et morphologie des alliages	4
I - 1 - 1 . pour les essais dilatométriques	5
I - 1 - 2 . pour les essais d'analyse thermique différentielle	6
I - 1 - 3 . pour les essais de diffraction des rayons X à 20°C	6
I - 1 - 4 . pour les mesures de résistivité	6
I - 1 - 5 . pour les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles	6
I - 1 - 6 . pour les essais thermomagnétiques	6
I - 2 . Méthodes expérimentales	6
I - 2 - 1 . Dilatométrie	7
I - 2 - 2 . Analyse thermique différentielle	7
I - 2 - 3 . Diffraction des rayons X à 20°C	7
I - 2 - 4 . Diffusion des rayons X aux petits angles à 20°C	8
I - 2 - 5 . Thermomagnétométrie	8
I - 2 - 6 . Thermorésistivité	9
I - 2 - 7 . Examen de la microstructure	10
I - 2 - 7 - 1 . en microscopie optique	10
I - 2 - 7 - 2 . en microscopie électronique	11
I - 3 . Frittage des agglomérés	11
I - 3 - 1 . Courbes dilatométriques lors d'un premier cycle thermique	11

Page

I - 3 - 1 - 1 . Courbes de chauffage 11

a) mélange Fe-Ni 12
b) mélange Fe-Ni-Co 12
c) mélanges Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co-Mo 13

I - 3 - 1 - 2 . Courbes de refroidissement 14

I - 3 - 1 - 3 . Retraits 14

I - 3 - 2 . Courbes dilatométriques lors d'un second cycle thermique 14

I - 3 - 2 - 1 . Courbes de chauffage 14

I - 3 - 2 - 2 . Courbes de refroidissement 15

CHAPITRE II : INFLUENCE DES ADDITIONS DE Co ET DE Mo SUR LES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES Fe-Ni 16 à 32

II - 1 . Système Fe-Ni 16

II - 1 - 1 . Rappels bibliographiques 16

II - 1 - 2 . Transformations structurales de l'alliage 78,34 Fe - 21,66 Ni lors d'un cycle thermique entre 20 et 1000°C à la vitesse de 300°C.h^{-1} 17

II - 2 . Influence spécifique de l'addition de cobalt au système métastable Fe-Ni 20

II - 2 - 1 . Résultats expérimentaux 20

II - 2 - 1 - 1 . alliages Fe-Ni-Co (Ni/Fe % pds = 0,064) 21

II - 2 - 1 - 2 . alliages Fe-Ni-Co (Ni/Fe % pds = 0,111) 21

II - 2 - 1 - 3 . alliages Fe-Ni-Co (Ni/Fe % pds compris entre 0,111 et 0,424) 22

II - 2 - 2 . Tracé du diagramme Fe-Ni-Co 25

II - 3 . Influence spécifique de l'addition de molybdène au système métastable Fe-Ni 26

II - 3 - 1 . Résultats expérimentaux 26

II - 3 - 1 - 1 . alliages Fe-Ni-Mo (Ni/Fe % pds = 0,064) 27

II - 3 - 1 - 2 . alliages Fe-Ni-Mo (Ni/Fe % pds = 0,111) 29

II - 3 - 1 - 3 . alliages Fe-Ni-Mo (Ni/Fe % pds = 0,276) 29

Page

II - 4 . Influence de l'addition croissante de cobalt sur les transformations structurales d'alliages Fe-Ni-Mo dont le rapport des % pondéraux Mo/Fe est égal à celui de l'acier "Maraging" de référence. 30

II - 5 . Influence de la substitution du W au Mo 32

CHAPITRE III : MECANISMES RENDANT COMPTE DE LA TRANSFORMATION M ⟶ γ (ALLIAGES Fe - Ni, Fe - Ni - Co, Fe - Ni - Mo et Fe - Ni - Co - Mo) 33 à 68

III - 1 . Notations employées 33

III - 2 . Résultats expérimentaux 34

III - 2 - 1 . Chauffages arrêtés dans la I° étape de la transformation M ⟶ γ . 34

III - 2 - 1 - 1 . alliage 78,34 Fe - 21,66 Ni 34

III - 2 - 1 - 2 . alliage 66,6 Fe - 18,4 Ni - 15,0 Co 34

III - 2 - 1 - 3 . alliage 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo et 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo 36

III - 2 - 2 . Chauffages arrêtés dans la 2° étape de la transformation M ⟶ γ . 37

III - 2 - 2 - 1 . alliage 66,6 Fe - 18,4 Ni - 15,0 Co 37

III - 2 - 2 - 2 . alliages ternaires Fe - Ni - Mo 38

a) cas d'une 2° contraction peu accusée 38

b) cas d'une 2° contraction très accusée 38

III - 2 - 2 - 3 . alliage quaternaire 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo 39

III - 2 - 2 - 4 . acier "Maraging" de référence 39

III - 3 . Influence de la vitesse de refroidissement sur la température des points M_s 40

III - 4 . Interprétation des résultats expérimentaux dans le cas d'une chauffe unique arrêtée à différentes températures du domaine de la transformation M ⟶ γ . 40

III - 4 - 1 . alliage 78,34 Fe - 21,66 Ni 40

III - 4 - 2 . alliage 66,6 Fe - 18,4 Ni - 15,0 Co 45

Page

III - 4 - 2 - 1 . I° étape entre les points A_{s_o} et T 46

III - 4 - 2 - 2 . 2° étape entre les points D et A_{f_o} 49

III - 4 - 2 - 3 . Origine du ralentissement TD entre les deux étapes de la transformation M ⟶ γ 50

III - 4 - 3 . alliage 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo et 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo 52

III - 4 - 3 - 1 . I° étape de la transformation M ⟶ γ . 54

III - 4 - 3 - 2 . 2° étape de la transformation M ⟶ γ . 55

III - 4 - 3 - 3 . Expériences complémentaires 58

III - 4 - 3 - 3 - 1 . Variation de la vitesse de chauffe entre 20 et 950°C. 58

III - 4 - 3 - 3 - 2 . Variation de la vitesse de chauffe à partir de la fin de la I° étape. 59

III - 5 . Comportement des alliages au cours de cycles thermiques cumulés 60

III - 5 - 1 . Cycles thermiques cumulés effectués à une température maximale située dans la I° étape de la transformation M ⟶ γ . 61

III - 5 - 2 . Cycles thermiques cumulés effectués à une température maximale située dans la 2° étape de la transformation M ⟶ γ . 63

III - 5 - 2 - 1. Alliage Fe Ni Co 64

III - 5 - 2 - 2. Alliage Fe Ni Mo 65

CHAPITRE IV : ETUDE DU REVENU D'ALLIAGES Fe Ni Mo et Fe Ni Co Mo 69 à 91

IV - 1. Essais anisothermes 69

IV - 2. Essais isothermes 71

Page

IV - 2 - 1. résultats dilatométriques 71

IV - 2 - 2. résultats thermorésistométriques 71

IV - 2 - 3. résultats radiocristallographiques 73

IV - 3 . Interprétation des courbes thermorésistométriques isothermes de précipitation effectée sous atmosphère d'hydrogène. 74

IV - 3 - 1 . précision 74

IV - 3 - 2 . dépouillement mathématique 75

IV - 3 - 3 . résultats obtenus dans le cas de l'alliage 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo 76

IV - 3 - 4 . résultats obtenus dans le cas de l'alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo 78

IV - 4 . Comparaison de nos résultats avec ceux publiés dans la littérature. 80

IV - 5 . Résultats complémentaires relatifs aux tout premiers stades de vieillissement par diffusion des rayons X aux petits angles. 82

IV - 6 . Cinétiques de précipitation effectuée sous vide secondaire. 86

IV - 7 . Cinétiques de formation d'austénite de réversion sous atmosphère d'hydrogène. 87

IV - 7 - 1 . alliage 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo 87

IV - 7 - 2 . alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo 88

IV - 7 - 3 . énergie apparente d'activation de la formation d'austénite de réversion 90

CONCLUSION 92 à 95

ANNEXES :

I - Méthode mathématique d'ajustement adaptée à l'équation de JOHNSON-MEHL : $y(t) = I - \exp(-kt^n)$ 96 à 98

II - Programme FORTRAN 99

III - Précision des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles 100 - 101

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Il y a un peu moins de vingt ans, Clarence BIEBER au Laboratoire de Bayonne de L'International Nickel Company, au cours de recherches sur les aimants du type Al Ni et Al Ni Co, essaya d'élargir ses études magnétiques au système ternaire Fe Ni Al (1). Il observa incidemment, qu'en dehors de leur propriétés magnétiques, certains des alliages de ce système, contenant en particulier 20 et 25 % pds de nickel avec des additions de titane et de niobium, pouvaient acquérir des propriétés mécaniques remarquables après traitement de vieillissement appelé "Maraging" (contraction de MARtensitic AGING).

Pour résoudre des problèmes particuliers de soudabilité et de résistance à la corrosion sous tension, de nouvelles nuances d'aciers furent élaborées à partir de 1962; elles sont essentiellement caractérisées par un titre inférieur en nickel (≃ 18 % pds) et l'addition de constituants spécifiques tels que le cobalt et le molybdène; la teneur en carbone a été maintenue faible - de l'ordre de 0,02 % - pour minimiser l'effet fragilisant des carbures formés en particulier avec le titane (2,3).

Les caractéristiques essentielles de ces aciers "Maraging" sont les suivantes.

Ils subissent une transformation en martensite " massive" au cours d'un refroidissement à vitesse modérée ($300°C.h^{-1}$), après homogénéisation dans le domaine austénitique. En raison de la très faible teneur en carbone, la martensite formée a une structure cubique centrée et non quadratique centrée comme celle des aciers au carbone trempés. Dans cet état structural, les propriétés mécaniques sont modestes : la charge de rupture est en effet de l'ordre de 100 hbar, la ductilité restant toutefois appréciable (≤ 10 %). Par traitement de revenu de quelques heures à 500°C, ces aciers "Maraging" acquièrent une charge de rupture bien supérieure (≃ 220 hbar), sans modification notable de ductilité. Enfin, lors du chauffage à $300°C.h^{-1}$, il apparaît une transformation de la martensite en austénite en plusieurs étapes.

Ces dernières années, les aciers "Maraging" ont fait l'objet de nombreuses études (4 → 10), tant sur le plan des propriétés mécaniques que

sur le plan des transformations structurales, sans toutefois aboutir à une interprétation complète des phénomènes observés en raison de la composition complexe de ces aciers, qui apparaît dans celle de notre acier de référence du type Vascomax 300 :

Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Cu	
	18,54	8,94	4,85	0,59	0,12	0,050	(% pds)

Par ailleurs, des divergences importantes demeurent quant à la nature des précipités formés pendant les traitements de vieillissement.

Pour tenter de résoudre ces difficultés, nous avons choisi d'étudier systématiquement des aciers Fe Ni auxquels nous avons ajouté successivement du Co et du Mo, puis simultanément ces deux éléments.

Nous avons élaboré ces différents alliages à partir de poudres de haute pureté par la technique du frittage en phase solide. Cette méthode permet de préparer facilement des aciers de teneurs très variées. Seuls les aciers présentant une structure ferritique ou martensitique ont été retenus dans le cadre de ce travail.

Des techniques variées telles que la dilatométrie, l'analyse thermique différentielle et magnétique, la diffraction des rayons X à 20°C, la microscopie optique ... ont été utilisées pour étudier les transformations structurales de ces aciers et pour élucider les mécanismes régissant ces transformations. En particulier les techniques dilatométriques et thermomagnétiques offrent la possibilité de modifier la vitesse de chauffage dans de larges limites et sont donc particulièrement bien adaptées pour préciser l'incidence de la vitesse de chauffage sur les transformations structurales.

Dans le cas des alliages susceptibles de présenter des phénomènes de vieillissement, le mérite de l'emploi conjoint de la dilatométrie et de la thermorésistométrie était de séparer les phénomènes propres de précipitation et de formation d'austénite de réversion.

Enfin la diffusion des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique sur lames minces devaient mettre éventuellement en évidence des phénomènes de préprécipitation.

Au premier Chapitre, nous décrivons le mode d'élaboration des alliages ainsi que les méthodes expérimentales utilisées pour suivre leur évolution. L'influence spécifique des additions de cobalt et de molybdène

sur les transformations des alliages Fe Ni est présentée au Chapitre II. Le Chapitre III est consacré à l'étude des mécanismes de la transformation martensite ⟶ austénite de quatre alliages Fe Ni, Fe Ni Co, Fe Ni Mo et Fe Ni Co Mo dont le rapport des pourcentages pondéraux Ni/Fe est égal à celui de l'acier "Maraging" de référence. Enfin au Chapitre IV, nous étudions les phénomènes de vieillissement se produisant dans la martensite dans le cas de deux alliges Fe Ni Mo et Fe Ni Co Mo.

CHAPITRE I

ELABORATION DES ALLIAGES ET METHODES EXPERIMENTALES

I - 1 - ELABORATION DES ALLIAGES

L'élaboration des alliages a été effectuée par frittage en phase solide sous pression normale d'hydrogène protecteur. Cette méthode présente trois avantages principaux par rapport à l'élaboration par fusion qui a lieu vers 1550-1600°C :

- la température d'élaboration est moins élevée (1400°C),
- les constituants mis en œuvre sont très purs,
- leurs proportions respectives sont conservées, dans la mesure où leur mélange a été efficace puisque l'élaboration s'effectue sous pression normale.

Le choix de l'hydrogène purifié (qui contient 10 ppm d'O_2 et 10 ppm de N_2) comme atmosphère de frittage, présente les avantages suivants :

- les poudres utilisées pour les mélanges -qui sont légèrement oxydées en surface par adsorption- n'ont pas à être réduites avant la mise en forme des échantillons. Précisons que ces oxydes superficiels sont des barrières de diffusion et s'opposent au frittage (12) s'ils ne sont pas éliminés.
- le développement de l'effet KIRKENDALL-SMILGESLKAS est nettement minimisé ; ceci permet d'obtenir des frittés nettement plus densifiés que sous atmosphère d'argon par exemple (13), donc plus aisément comparables à des aciers massifs.

L'inconvénient majeur de l'emploi de l'hydrogène comme atmosphère de traitement est la fragilisation qu'il provoque, s'il reste emprisonné dans les alliages ; cette fragilisation se manifeste ultérieurement au cours de la déformation à la température ambiante par des fissures qui se propagent préférentiellement le long des joints de grains équiaxes de l'austénite plutôt que dans les joints de grains tourmentés de la martensite développée par trempe depuis le domaine γ (14). Dans notre cas, le refroidissement qui s'effectue à vitesse lente (de l'ordre de 450°C.h^{-1} au maximum) permet la désorption de tout l'hydrogène hors de l'échantillon (15).

Les poudres utilisées pour préparer les mélanges avaient les caractéristiques suivantes :

Poudre	Provenance	Origine	Composition chimique %	Dimension moyenne des Granules µ
Fer	Office National des Industries de l'Azote	ex-carbonyle	Fer 99,8 à 99,9 C 0,05 O_2 0,10 N_2 0,01	4 à 5
Nickel	International Nickel C°	ex-carbonyle	C 0,05 à 0,10 O_2 0,10 Fe 0,01 S 0,001	4 à 7
Cobalt	Ugine Carbone	réduction de CoO_3 par H_2	Co 99,8 Ni 0,04 Fe 0,04 SiO_2 0,03 CaO 0,06 O_2	1,5 à 1,9
Molybdène	Koch Light Lab. LTD		Mo 99,99 Fe 0,005 Ni 0,001 C 0,001 O_2 0,2	5,2
W	Aciéries Electriques d'Ugine	réduct. de WO_3 par H_2	Fe $\leq$ 0,02 O_2 $\leq$ 0,25 résidus de distillation à 780°C $\leq$ 0,04	0,2 à 17

Les différents mélanges de poudres ont été préparés dans un mélangeur de type TURBULA. La durée du malaxage a été fixée à deux heures après vérification de l'homogénéité de la composition du mélange par analyse par fluorescence X à l'aide de la méthode du dosage en solution. La précision de cette méthode est d'environ 2% (16).

Les échantillons ont été mis en forme par compression uniaxiale à la température ambiante, sans incorporation de liant organique (pour éviter toute pollution des agglomérés) dans des matrices flottantes sous une pression de 5 $t.cm^{-2}$. Les échantillons comprimés sous cette pression sont aisément manipulables.

Selon les cas, les échantillons avaient différentes morphologies :

I - 1 - 1 - Pour les essais dilatométriques : parallélépipèdes de 20 mm de longueur et de 5 x 5 mm de section.

I - 1-2 - Pour les essais d'analyse thermique différentielle :cylindres de 10 mm de hauteur et de 7 mm de diamètre.

I - 1-3 - Pour les essais de diffraction X à 20°C : pastilles de 20 mm de diamètre et de 2 à 3 mm de hauteur.

Les agglomérés obtenus ont été frittés en phase solide à 1400°C pendant 2 heures sous atmosphère d'hydrogène purifié.La vitesse de chauffe pour atteindre 1400°C était de $300°C.h^{-1}$. Le refroidissement a été effectué à la même vitesse.

Pour cette température et cette durée de traitement, l'homogénéisation des échantillons frittés a été vérifiée par diffraction X et microscopie optique. Dans le seul cas des alliages chargés en molybdène(ou en tungstène)-de l'ordre de 10 % en poids- une hétérogénéité de structure a été observée; elle disparaît quand la durée de frittage à 1400°C est portée à 5 ou 6 heures.

Après le traitement d'élaboration de 2 heures à 1400°C, les principales impuretés contenues dans les alliages dosées par spectrométrie de masse sont les suivantes :

$O_2 \leqslant 25$ ppm - $N_2 \leqslant 20$ ppm - $H_2 \leqslant 8$ ppm - $C \leqslant 36$ ppm- $S \leqslant 36$ ppm

I - 1-4 - Pour les mesures de résistivité, les échantillons étaient de minces rubans obtenus par une suite de laminage à 20°C suivie de recuit de 2 heures à 1000°C, en partant de pastilles préalablement frittées dans les mêmes conditions que précédemment.

Les rubans avaient pour dimensions approximatives :

$L \sim 200$ mm, $l \sim 1,5$ mm, $e \sim 0,2$ mm.

La texture de laminage est éliminée par un dernier recuit de 48 heures à 1000°C sous atmosphère d'hydrogène purifié.

I - 1-5 - Pour les mesures de diffusion centrale des rayons X, des lames de 0,03 mm d'épaisseur ont été employées. Ces lames ont été obtenues à partir de feuilles d'épaisseur de 0,1 mm (épaisseur limite obtenue avec le laminoir utilisé) par colaminage à 20°C dans des chemises d'acier inoxydable. Deux colaminages à 20°C avec recuit intermédiaire à 500°C (température pour laquelle on n'observe pas de diffusion entre le matériau à laminer et les chemises d'acier inoxydable) ont été nécessaires. Les lames ont ensuite été homogénéisées pendant 48 heures à 1000°C sous atmosphère d'hydrogène purifié.

I - 1-6 - Pour les essais thermomagnétométriques, des cylindres de 15 mm de longueur et de 1,5 mm de diamètre ont été utilisés. Le recuit d'homogénéisation était de 48 heures à 1000°C (sous atmosphère d'hydrogène purifié), sauf pour les alliages ternaires Fe Ni Mo ou Fe Ni W pour lesquels le recuit était de 2 heures à 1400°C.

I - 2 - METHODES EXPERIMENTALES

Les transformations structurales des différents alliages ont été suivies par les méthodes physiques suivantes :

- dilatométrie
- analyse thermique différentielle
- diffraction des rayons X à 20°C
- diffusion des rayons X aux petits angles à 20°C
- thermomagnétométrie
- thermorésistivité
- microscopie optique et électronique.

I - 2 - 1 - Dilatométrie

Les essais dilatométriques ont été effectués dans un dilatomètre ADAMEL type DHT 60 - modèle II(17), sous atmosphère d'hydrogène purifié avec des coefficients d'amplification de 144 ou de 1530. Ce dilatomètre est différentiel par rapport à l'alumine, ce qui justifie la variable portée en ordonnée sur les courbes dilatométriques. La vitesse de chauffe utilisée était de $300°C.h^{-1}$ et celle de refroidissement était soit de $300°C.h^{-1}$, soit de $450°C.h^{-1}$ (refroidissement dans le four dont l'alimentation électrique était coupée).

I - 2 - 2 - Analyse thermique différentielle

Les essais d'analyse thermique différentielle ont été effectués à l'aide d'un appareil ADAMEL, type ATD 63 -modèle II, sous atmosphère d'argon purifié. L'hydrogène n'a pas été employé à cause de la fragilisation importante qu'il provoque dans les thermocouples Pt - PtRh 10 % utilisés. La vitesse de chauffe était de $300°C.h^{-1}$, le refroidissement s'effectuait à la même vitesse. Les étalons de référence étaient en pyros. Dans cet appareil les échantillons reposent sur de petits doigts de gants en alumine protègeant les thermocouples d'une diffusion éventuelle à haute température. La température et la force électromotrice traduisant la différence de température entre l'échantillon et l'étalon sont amplifiées et enregistrées sur un Speedomax MECI X_1 X_2 T.
Les sensibilités ont été :

$$1\ \mu V \longrightarrow 1{,}25 \text{ ou } 2{,}5 \text{ mm.}$$

I - 2 - 3 - Diffraction des rayons X à 20°C

Les mesures radiocristallographiques ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à compteur à scintillations SIEMENS, équipé d'un dispositif à porte-échantillon tournant; le rayonnement employé était la raie caractéristique $\lambda K_{\alpha_1 \alpha_2}$ du cobalt (filtrée au fer) excitée sous 30KV et 14 mA. Avec le rayonnement du cobalt, pour les éléments Fe, Ni et Co le coefficient massique d'absorption μ/ρ est de l'ordre de 50, tandis que pour le Mo et le W, μ/ρ est respectivement égal à 240 et 253. La valeur élevée du coefficient massique

d' absorption pour ces deux derniers éléments n'est pas trop gênante car la fluorescence excitée est celle des raies L pour lesquelles le rendement de fluorescence est faible (18).

I-2-4. Diffusion des rayons X aux petits angles à 20°C

Les manipulations de diffusion des rayons X aux petits angles ont été effectués à 20°C avec l'appareillage de Madame A.M. LEVELUT [x] (19) au Laboratoire de Physique des Solides de Monsieur le Professeur A. GUINIER à la Faculté des Sciences d'Orsay. Le montage employé présente une collimation approximativement ponctuelle et est équipé d'une anticathode de molybdène.

I-2-5. Thermomagnétométric.

L'appareil employé est un thermomagnétomètre CHEVENARD à enregistrement photographique et à aimant permanent. La valeur du champ au voisinage de l'échantillon n'est que de 40 oersteds environ . Avec cet appareil uniquement sensible aux transitions ferromagnétiques $\rightleftharpoons$ paramagnétiques, il est impossible de faire des mesures quantitatives de l'aimentation spontanée car cette dernière qui s'exprime par la formule suivante :

$$I \propto \frac{m \chi_g \vec{H} \cdot \frac{\vec{dH}}{dz}}{1 + K \chi_g}$$

dans laquelle :

- χ_g est la susceptibilité magnétique (massique) du matériau étudié
- m est la masse de l'échantillon,
- $\vec{H}$ est la valeur du champ magnétique appliqué,
- K est un facteur de forme de l'échantillon dont dépend le champ démagnétisant,

est proportionnelle au gradient de champ $\frac{\vec{dH}}{dz}$ qui n'est pas constant du fait des pièces polaires mal adaptées ; par ailleurs l'échantillon se déplace dans le champ au cours des essais car il est solidaire d'un dispositif de balance qui n'est pas un système de zéro.

Nos essais ont été effectués soit sous atmosphère d'air confiné, soit sous atmosphère protectrice d'hydrogène. La vitesse de chauffe est de $300°C.h^{-1}$ et celle de refroidissement est égale soit à $300°C.h^{-1}$, soit à $600°C.h^{-1}$ (refroidissement dans le four dont l'alimentation électrique a été coupée).

---

[x] Nous la remercions vivement de nous avoir initiés à cette méthode.

I - 2 - 6 - Thermorésistivité

Deux montages ont été utilisés :

a) un montage cryostatique pour les essais effectués depuis la température de l'azote liquide (77 °K) jusqu'à 423°K sous vide primaire,

b) un montage pour les essais effectués depuis 293°K jusqu'à 1273°K fonctionnant sous atmosphère d'hydrogène ou sous vide secondaire :

Les prises de potentiel et les amenées de courant sur l'échantillon sont en cuivre. Pour que la variation de résistance de l'échantillon ($R \simeq 0{,}5\,\Omega$) lors d'une transformation structurale ne modifie pas l'intensité du courant stabilisé ($\frac{\Delta I}{I} = 10^{-4}$) une résistance en série de 300 Ω est incorporée dans le circuit. Le gradient de température est de $\pm$ 1°C sur la longueur (4 cm) de l'échantillon enroulé sous forme de spirale.

Afin de mesurer la différence de potentiel parasite :

- d'une part due à l'asymétrie des résistances de contact constituées par les soudures "par point" des prises de potentiel (en cuivre) sur l'échantillon (à base de Fe), qui donnent naissance à un effet Peltier
- d'autre part prenant naissance par effet Thomson,

un inverseur de courant est placé dans le circuit.

Dans ces deux montages de type potentiométrique, la variation de résistivité des échantillons crée une variation de différence de potentiel (loi d'Ohm) que l'on enregistre, soit en fonction de la température, soit en fonction du temps pour une température donnée.

En ce qui concerne la détermination des courbes de variation de la résistance en fonction de la température depuis 77°K jusqu'à 423°K, les résistances ne sont mesurées pour chaque température qu'après une 1/2 h de stabilisation. Des mesures ont également été effectuées à la température de l'hélium liquide (4°K) et de l'hydrogène liquide (20°K). Pour des températures supérieures à 423°K, il est impossible d'attendre une stabilisation de 1/2 heure en raison des phénomènes de précipitation qui ont lieu dans la martensite ou des transformations structurales subies par la martensite.

Dans le cas des mesures de résistance en condition isotherme la vitesse de chauffe jusqu'à la température de l'essai est de $300°C.h^{-1}$. La stabilisation de la température n'étant pas instantanée, en raison de l'inertie du four, l'origine des temps pour chaque courbe isotherme a été recalculée à partir de la courbe de chauffage anisotherme obtenue depuis 293°K jusqu'à 1273°K (fig. 1).

Nous avons choisi de suivre les variations de la résistivité liées au vieillissement par thermorésistivité essentiellement pour deux raisons.

- les cinétiques de réaction ne sont pas perturbées par des trempes (jusqu'à la température à laquelle on effectue la mesure de résistivité), puis

PLANCHE I

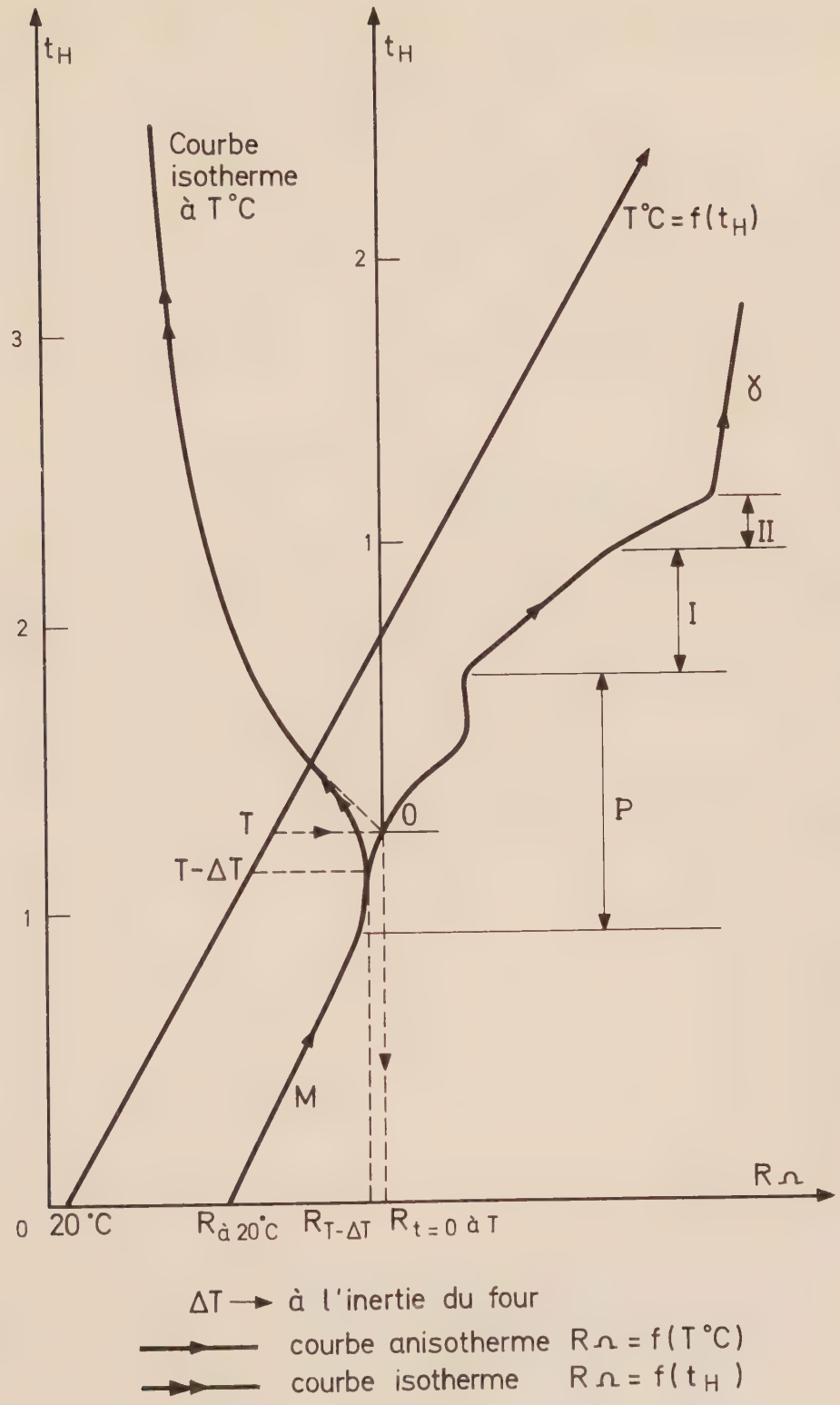


Figure 1 : Méthode de dépouillement des courbes de résistivité obtenues en condition isotherme.

des remises en température.

- dans le cas des alliages étudiés, pour des températures et des temps de vieillissement convenables, il y a formation d'austénite de "réversion" qui lors de la trempe à basse température peut se transformer partiellement en martensite (suivant sa teneur en nickel).

La principale difficulté de la thermorésistivité est qu'une petite variation $\Delta\rho$ liée à une évolution structurale peut être masquée par la valeur importante de ρ à haute température. Dans le cadre de notre étude, cette difficulté est atténuée, car les variations de résistivité associées d'une part aux transformations structurales (martensite $\rightleftarrows$ austénite), d'autre part, à la précipitation et à la formation d'austénite de réversion sont importantes.

I - 2 - 7 - Examen de la microstructure

I - 2 - 7 - 1 - En microscopie optique

La préparation des échantillons pour l'examen métallographique a été effectué par polissage mécanique classique suivi d'un polissage à l'alumine. Le polissage électrolytique ne peut être utilisé à cause de l'élargissement des pores subsistant dans l'échantillon après frittage.

La structure micrographique des échantillons a été révélée :

a) soit par attaque chimique,

- pour la structure ferritique : nital à 4%
- pour la structure martensitique : - nital à 20%
  - réactif de Cronfield
    Cl_2Cu 1,5 g
    $(NO_3)_2Ni$ 5 g
    Cl_3Fe 6 g
    H_2O 120 cm^3
  - réactif de Fry
    HCl 120 cm^3
    $CuCl_2$ 90 g
    H_2O 200 cm^3

Ces deux derniers réactifs colorent les plaquettes de martensite de façon différente suivant leurs différentes orientations.

- pour la structure austénitique; mélange équivolumique de HF et HNO_3.

b) soit par attaque thermique (20) pendant une heure environ à une température (comprise entre 800 et 1400°C) correspondant à celle où l'on

désire "graver la structure". Pour les températures inférieures à 800°C, il faut augmenter considérablement la durée du traitement d'attaque thermique.

I - 2 - 7 - 2 - En microscopie électronique

Les clichés et les diagrammes de diffraction ont été obtenus à l'aide d'un microscope OPL dont la tension d'accélération des électrons est de 100 KV (λ = 0,037 Å). Les lames minces sont obtenues par polissage électrolytique en cellule en deux temps

- 1er polissage de 30 mn environ sous 25-26 volts dans un bain contenant :

10 cm^3 d'acide perchlorique

90 cm^3 d'éther monoéthylique de l'éthylène glycol

- 2ème polissage de 2 à 3 heures sous 28 volts dans un bain contenant :

100 gr d'anhydride chromique

540 cm^3 d'acide acétique

28 cm^3 d'eau distillée.

I - 3 - FRITTAGE DES AGGLOMERES

Nous n'indiquons que les résultats concernant les agglomérés dont le rapport des pourcentages pondéraux des différents éléments sont égaux à ceux de ces mêmes éléments dans l'acier "Maraging" de référence. Ces rapports sont les suivants :

$\frac{Ni}{Fe} = 0,276 \quad \frac{Co}{Fe} = 0,133 \quad \frac{Mo}{Fe} = 0,072$

Les compositions pondérales des mélanges étudiées sont donc :

78,34 Fe - 21,66 Ni

70,95 Fe - 19,60 Ni - 9,45 Co

74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo

67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

Le comportement au frittage a été étudié au cours de cycles thermiques lents depuis 20°C jusqu'à 1400°C (sans maintien à cette température).

I - 3 - 1 - Courbes dilatométriques obtenues lors d'un premier cycle

I - 3 - 1 - 1 - Courbes de chauffage

On observe à grande amplification (K = 1530) (fig. 2), avant d'atteindre la température - seuil de frittage, deux anomalies de contraction, d'amplitudes inégales, dues à la réduction des oxydes superficiels entourant initialement

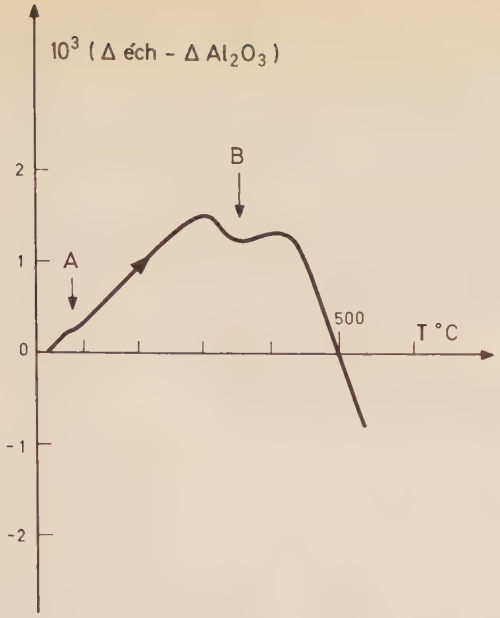


Figure 2 : Courbe dilatométrique obtenue à la vitesse de 300°C h^{-1} montrant la réduction des oxydes superficiels entourant les granules de poudres de Ni (A) et de Fe (B).

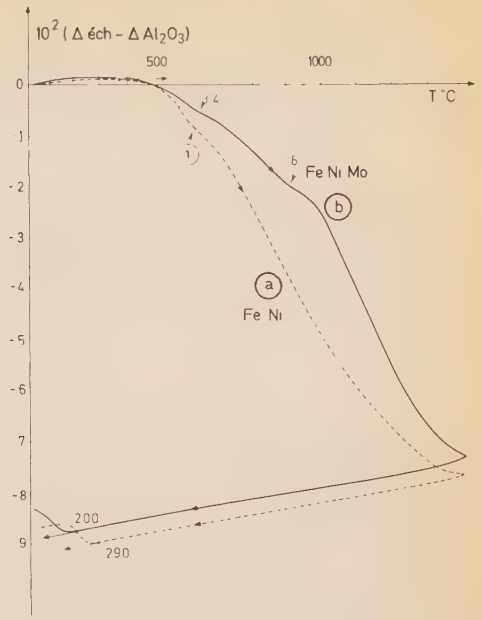


Figure 3 : Courbes dilatométriques des agglomérés 78,34 Fe - 21,66 Ni et 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo obtenues (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène).

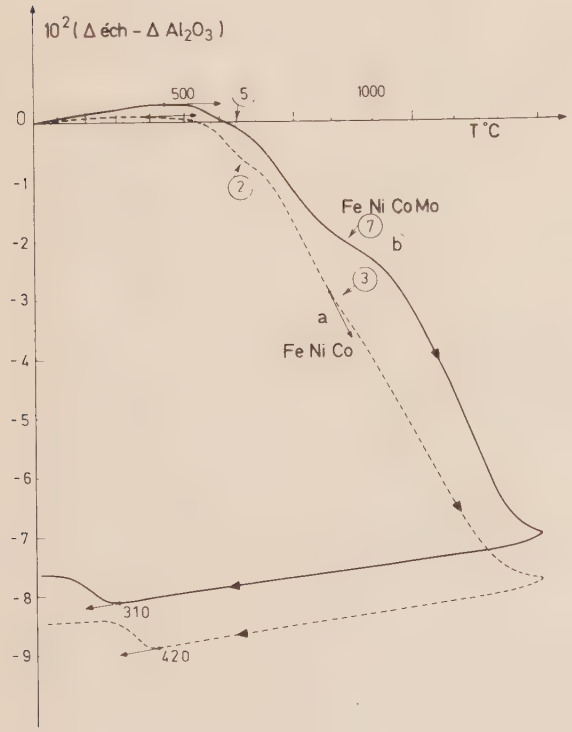


Figure 4 : Courbes dilatométriques des agglomérés 70,95 Fe - 19,60 Ni - 9,45 Co et 67,49Fe-18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène).

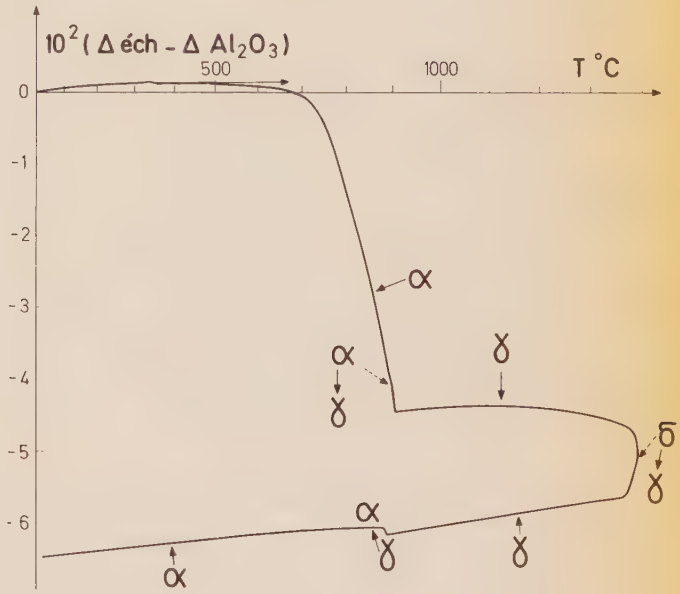


Figure 5 : Courbe dilatométrique d'un aggloméré de fer ex- carbonyle (obtenue à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C. h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène).

les granules de poudres : d'une part oxydes de nickel (anomalie notée A), d'autre part oxydes de fer (anomalie notée B). La réduction des oxydes superficiels entourant les granules de poudres de Mo et de Co n'est pas bien visible en raison de la plus faible concentration de ces éléments dans les mélanges.

La température de début "apparent" de frittage, déterminée avec le coefficient d'amplification 144 et en prenant le point de décollement de la tangente à la courbe dilatométrique, se situe pour les différents mélanges vers 350-450°C (fig. 3 et 4).

a) Pour le mélange binaire Fe-Ni :

- On observe au cours de la chauffe, vers 640°C, une diminution (1) de la vitesse de frittage définie lors de cycles anisothermes par $\frac{d\left(\frac{\Delta L}{L}\right)}{dT}$ traduisant le développement de l'effet KIRKENDALL-SMIGELSKAS (courbe a) (fig. 3). Nous avons particulièrement bien visualisé ce phénomène de gonflement qui a lieu lors de l'interdiffusion de deux métaux présentant des coefficients de diffusion intrinsèques nettement différents, lors de l'étude antérieure de couples de diffusion constitués d'agglomérés de poudres accolés (21). Pour minimiser le développement de ce phénomène, une solution a été proposée qui consiste à effectuer le traitement thermique de frittage en deux stades dont l'un s'effectue à température relativement basse (de l'ordre de 550°C) (22).

- L'interdiffusion des 2 éléments Fe et Ni a lieu déjà de façon importante avant d'atteindre le point A_3 du fer (910°C) car on observe ni de contraction correspondant au passage du fer pur α (c.c) au fer γ (c.f.c) ni de diminution notable de la vitesse de frittage aux températures immédiatement supérieures à 910°C (fig. 5). A partir de cette température, dans le cas du fer pur la vitesse de frittage diminue en effet considérablement en raison d'une part de la valeur plus faible des coefficients d'autodiffusion en volume en phase γ par rapport à ceux en phase α ($Dv_\gamma / Dv_\alpha = 10^{-2}$), d'autre part de l'augmentation importante de la taille du grain qui accompagne la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ au chauffage (23).

L'addition de Ni au fer favorise le frittage en phase γ par le maintien d'une taille de grains de l'ordre de celle des grains α (13).

Le frittage se poursuit sans anomalie jusqu'à 1300°C, température à partir de laquelle la vitesse de frittage diminue nettement jusqu'à 1400°C en raison du grossissement important du grain qui a lieu à ces températures.

b) Pour le mélange Fe Ni Co (courbe a)(fig.4),on observe comme pour le mélange Fe Ni :

- à partir de 640°C,le développement noté(2)de l'effet KIRKENDALL SMIGELSKAS d'amplitude analogue à celle observée pour le mélange binaire

- le ralentissement de la vitesse de frittage vers 1300°C.

On notera de plus vers 900°C, un léger ralentissement de la vitesse de frittage noté (3) qui traduit le frittage en phase γ d'une faible quantité de fer qui a échappé à l'interdiffusion des éléments Ni et Co entre 20 et 900°C.

c) Pour le mélange ternaire Fe Ni Mo et quaternaire Fe Ni Co Mo, les courbes b respectivement représentées fig. 3 et 4, montrent deux ralentissements de la vitesse de frittage :

- le premier noté 4 courbe 3b et 5 courbe 4b, qui débute vers 640°C traduit toujours le développement de l'effet K.S., la quantité des éléments d'addition dans l'alliage ternaire ou quaternaire étant supérieure à celle présente dans l'alliage binaire Fe-Ni, le nombre d'interfaces des granules de nature différente au travers desquels l'interdiffusion des éléments s'accompagne du phénomène K.S., augmente. Cet effet est notable dans le cas des systèmes binaires Fe-Ni, Fe-Mo, Ni-Mo, Mo-Co et moins important dans le cas des systèmes binaires Fe-Co, Ni-Co (24). On doit également tenir compte que la diffusion d'un élément quelconque dans un alliage binaire ou ternaire des autres éléments constituant le mélange peut aussi s'accompagner du développement de l'effet K.S.

En raison du développement important de cet effet, le pourcentage de retrait atteint au point A_3 est nettement inférieur à celui observé dans le cas des mélanges binaire Fe-Ni et ternaire Fe Ni Co.

Le deuxième ralentissement noté (6) courbe 3b, (7) courbe 4b, qui a lieu à partir de 900°C traduit le frittage en phase γ des granules de fer faiblement allié aux éléments d'addition Ni, Co et Mo. L'importance de ce phénomène reflète une interdiffusion des éléments peu notable avant d'atteindre 900°C. Ce ralentissement du retrait est également provoqué par la poursuite du développement de l'effet K.S., en particulier pour les systèmes X-Mo. En effet, pour le système binaire Fe-Mo par exemple, dans le cas d'un mélange très chargé en molybdène (40 % at Mo), l'effet K.S. se développe dans le domaine des températures comprises entre 750 et 1250°C.

On observe également un nouveau ralentissement de la vitesse de frittage à partir de 1300°C : ceci traduit l'augmentation progressive de la taille moyenne des grains austénitiques.

Remarque : Lors de la première chauffe jusqu'à 1400°C, tout le molybdène n'est pas complètement entré en solution solide avec le fer et le nickel : on note en effet par microscopie optique et mesures de microdureté Vickers quelques zones soit de molybdène pur, soit de composés intermétalliques à base de molybdène qui disparaissent au cours des cycles thermiques suivants effectués également entre 20°C et 1400°C.

I - 3 - 1 - 2 - Courbes de refroidissement

Pour les quatre échantillons étudiés, on observe lors du refroidissement :

- une contraction de faible importance entre 1400°C et 1250°C environ due à la poursuite du frittage

- une dilatation débutant à différentes températures, qui traduit la transformation structurale de l'austénite en martensite (qui sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant).

I - 3 - 1 - 3 - Retraits

Le pourcentage de retrait obtenu à 1400°C et à 20°C après le premier cycle thermique décroît légèrement lorsqu'on passe du système binaire au système quaternaire.

TABLEAU I

Nature des échantillons	% retrait à 1400°C	% retrait à 20°C
Fe - Ni	8,90	8,75
Fe - Ni - Co	8,90	8,50
Fe - Ni - Mo	8,50	8,30
Fe - Ni - Co - Mo	8,20	7,60

Le pourcentage de retrait mesuré à 20°C est légèrement inférieur à celui mesuré à 1400°C car il intègre la dilatation correspondant à la transformation structurale austénite → martensite.

I - 3 - 2 - Courbes dilatométriques obtenues lors d'un second cycle

Les courbes dilatométriques, obtenues lors d'un second cycle effectué également depuis 20°C jusqu'à 1400°C, sont respectivement représentées dans les figures 6 et 7, pour les 4 échantillons considérés.

I - 3 - 2 - 1 - Courbes de chauffe

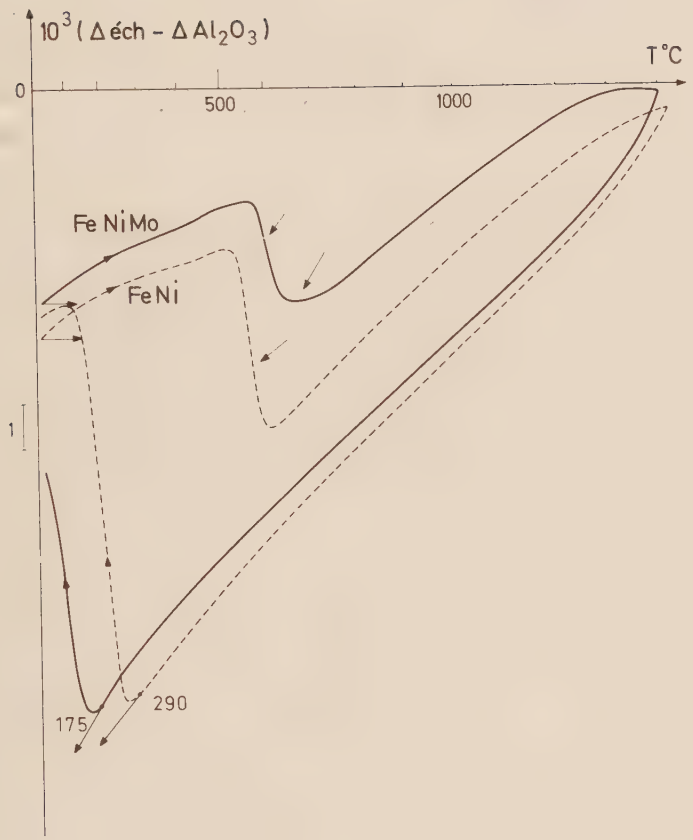
On observe :

a) une contraction unique pour l'alliage binaire Fe Ni ou deux contractions successives plus ou moins bien accusées pour les alliages ternaires Fe Ni Co, Fe Ni Mo et quaternaire Fe Ni Co Mo, traduisant l'évolution structurale de la martensite en austénite.

b) une contraction vers 1250°C plus ou moins importante suivant les échantillons, qui correspond :

- d'une part à la reprise du frittage à ces températures élevées.

PLANCHE III



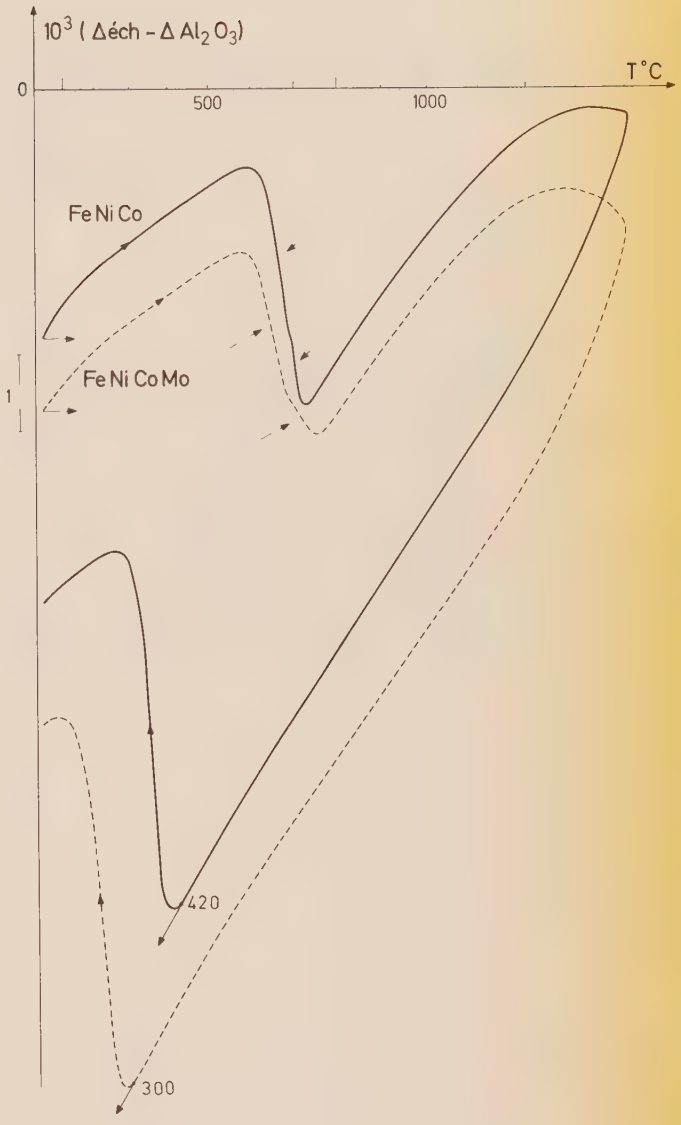


Figure 6 : Courbes dilatométriques lors d'un second cycle thermique entre 20 et 1400°C (à la vitesse de 300°C h^{-1}, sous atmosphère d'hydrogène) sur les alliages 78,34 Fe - 21,66 Ni et 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo.

Figure 7 : Courbes dilatométriques obtenues lors d'un second cycle thermique entre 20 et 1400°C (à la vitesse de 300°C h^{-1}, sous atmosphère d'hydrogène) sur les alliages 70,95 Fe - 19,60 Ni - 9,45 Co et 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo.

A haute température, le grossissement de la taille moyenne du grain peu favorable à la poursuite du frittage est en effet contrebalancée par l'augmentation des coefficients de diffusion avec la température croissante.

- d'autre part à un léger fluage de l'échantillon sous la pression du poussoir du dilatomètre qui est de l'ordre de 2 à 3 10^{-2} N mm^{-2}.

I - 3 - 2 - 2 - Courbes de refroidissement

On remarque :

- un retrait entre 1400°C et 1250°C environ dû à la poursuite du frittage ;
- une dilatation brutale sur la courbe dilatométrique qui s'effectue en une seule étape qui correspond à la transformation austénite → martensite.

Remarque : Le degré d'homogénéisation des alliages ayant subi deux cycles jusqu'à 1400°C à la vitesse de 300°C.h^{-1} est pratiquement identique à celui des échantillons frittés pendant 2 heures à 1400°C ; en effet les températures des points de transformation, l'étalement de ces transformations en température ainsi que leurs amplitudes sont très voisins pour les deux types de traitement.

CHAPITRE II

INFLUENCE DES ADDITIONS Co et Mo SUR LES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES Fe-Ni.

II - 1 - SYSTEME BINAIRE Fe-Ni

II - 1 - 1 - Rappels bibliographiques

Dans le système binaire Fe Ni, et à l'état solide, l'équilibre n'est atteint qu'au bout de temps très longs en raison de la faible mobilité des atomes de fer et de nickel (25), en particulier à des températures inférieures à 500°C - pour lesquelles des durées de recuit supérieures à une année sont nécessaires pour obtenir l'état d'équilibre.

Un diagramme métastable a été établi expérimentalement par JONES et PUMPHREY en 1949, à partir de mesures de dilatométrie et de diffraction de rayons X, pour une gamme de vitesses de chauffe et de refroidissement comprises entre 120 et 9000°C/heure (26). Ce diagramme a été redéterminé en 1956 par KAUFMAN et COHEN à partir de mesures de résistance, pour des vitesses de chauffe et de refroidissement de $300°C.h^{-1}$ (27). En raison des vitesses de chauffe ($300°C.h^{-1}$) et de refroidissement (300 ou $450°C.h^{-1}$) que nous avons utilisées, ces diagrammes nous ont servi de référence.

Dans le diagramme de JONES et PUMPHREY, représenté dans la figure 8, les notations employées sont les suivantes :

Ac_3 : température de début de transformation ferrite → austénite

Ar_3 : température de début de transformation austénite → ferrite

As : température de début de transformation martensite → austénite.

Af : température de fin de transformation martensite → austénite

Ms : température de début de transformation austénite → martensite

Mf : température de fin de transformation austénite → martensite

Dans ce diagramme, deux points très importants sont à noter en fonction de la teneur croissante en nickel.

- diminution de la température des points Ac_3 et Ar_3 et de celle des points As et Ms.

- augmentation de l'hystérésis entre les températures des points Ac_3 et Ar_3 et celles des points As et Ms.

Dans le système binaire Fe Ni, en fontion de la teneur croissante en nickel, il se produit une évolution très importante de la structure micrographique (28→31, 52).

A la température ambiante, la microstructure observée après refroidissement à la vitesse moyenne de $450°C.h^{-1}$ depuis le domaine γ jusqu'à 20°C est :

- pour des teneurs comprises entre 0 et 6% poids Ni, du type "ferritique équiaxe"

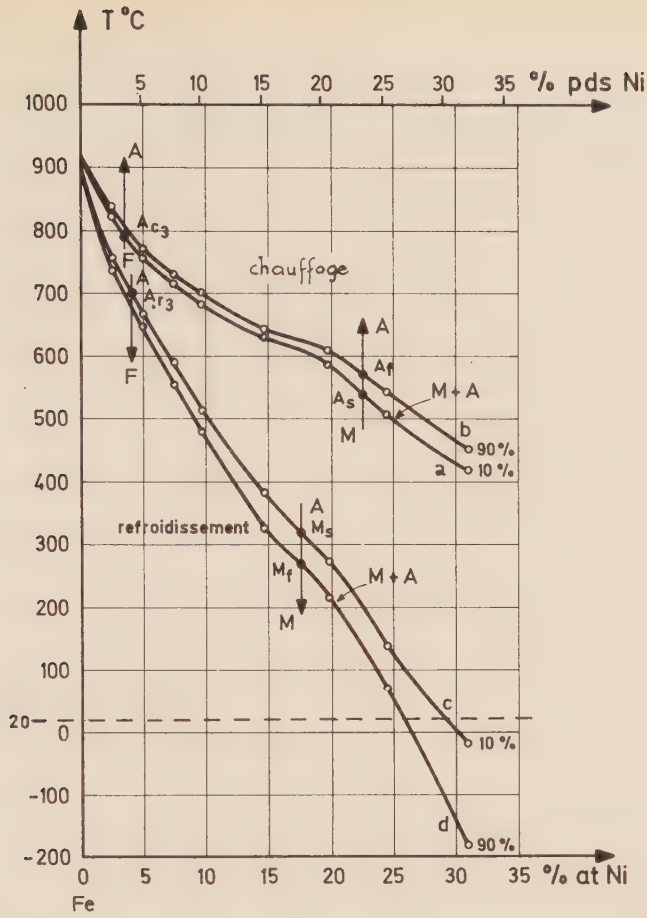


Figure 8 : Diagramme expérimental métastable de JONES et PUMPHREY établi pour le système binaire Fe - Ni.

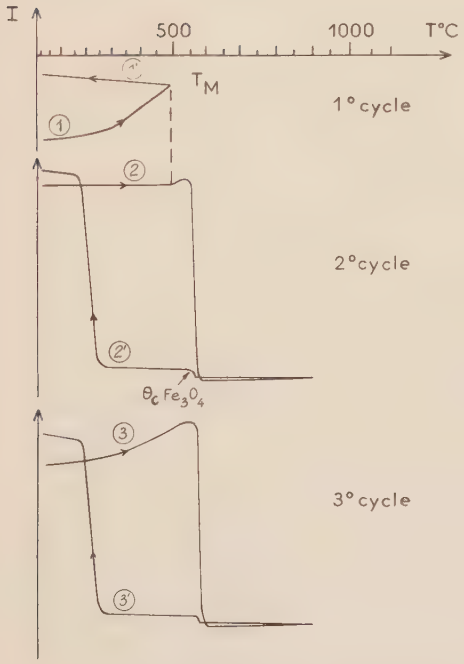


Figure 10 : Courbes thermomagnétométriques de l'alliage 78,34 Fe - 21,66 Ni, obtenues à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'air confiné.

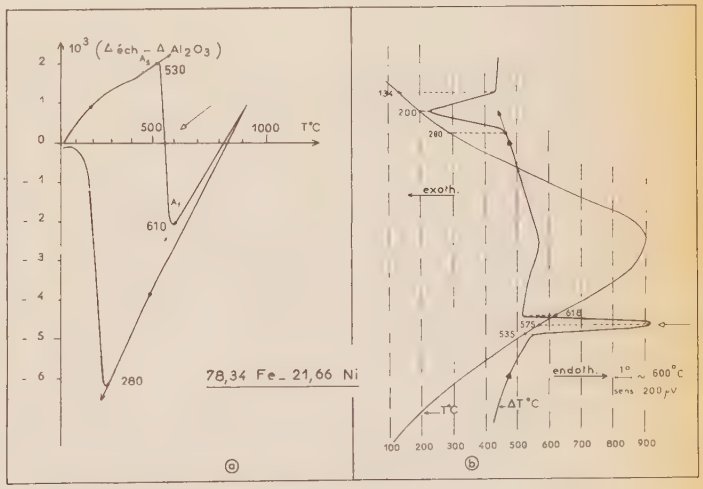


Figure 9 : Evolution structurale de l'alliag 78,34 Fe - 21,66 Ni suivie à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C.h^{-1}
a) par dilatométrie
b) par analyse thermique différentielle

- pour des teneurs comprises entre 6 et 26 % poids Ni, du type "martensitique massive" (lath martensite ou "schiebung") (29)

- pour des teneurs supérieures à 26 % poids Ni, la transformation martensitique n'est pas terminée à 20°C et une trempe dans l'azote liquide conduit après réchauffage à la température ambiante à l'observation d'une martensite aciculaire (lenticular martensite, twinned martensite, "umklapp") (29) se présentant sous forme de lentilles maclées ayant un plan d'accolement ("midrib") caractéristique (32, 33).

Les teneurs indiquées précédemment varient dans la limite du % suivant les auteurs. Les facteurs déterminant le passage de la structure ferritique équiaxe à la structure martensitique massive et aciculaire ne sont pas encore clairement élucidés : outre la vitesse de refroidissement (28) et la teneur en carbone, divers facteurs sont invoqués tels que l'énergie de défauts d'empilement présents dans la phase mère austénitique (34, 35) ainsi que l'état magnétique de l'austénite (36).

La phase martensitique, formée à partir du point Ms, a la même composition que la phase mère austénitique.

La martensite des alliages Fe Ni, contrairement à celle des aciers au carbone est de symétrie cubique centrée ; elle est caractérisée par des raies de DEBYE-SCHERRER larges. L'élargissement des raies de diffraction X de la martensite est due :

- à la très petite taille des zones exemptes de défauts (18)

- à la légère désorientation existant entre les bandes de martensite, en position de diffraction de Bragg (37)

- aux contraintes non uniformes s'excerçant entre les plaquettes et les bandes de martensite (38). Ces contraintes résultent de la transformation austénite $\longrightarrow$ martensite.

Selon les résultats récents de ZWELL et de ses collaborateurs (39), le paramètre de la maille varie avec la teneur en nickel de façon peu importante ($2{,}8665\ \text{Å} < a < 2{,}8628\ \text{Å}$ pour $0 < \%$ pds Ni $< 31{,}7$) et présente un maximum pour 12% pds Ni ($a = 2{,}8711$ Å).

La martensite est ferromagnétique. L'évolution du moment magnétique en fonction de la teneur en nickel suit une courbe analogue à celle de la variation du paramètre (39).

II - 1 - 2 - Transformation de la martensite en austénite lors du chauffage de l'alliage 78,34 Fe - 21, 66 Ni à rapport Ni%/Fe% en poids égal à celui des aciers "Maraging" de référence

a) Quand on chauffe à $300°C.h^{-1}$ cet alliage auparavant refroidi à la

vitesse moyenne de $450°C.h^{-1}$ depuis 1000°C, on note que la transformation de la martensite "massive" en austénite s'effectue en une seule étape qui se traduit :

- en dilatométrie par une contraction brutale (fig. 9a) correspondant à une variation relative de volume :

$$\frac{\Delta V}{V} = - 9,2\ 10^{-3}$$

- en analyse thermique différentielle par un pic endothermique bien défini (fig. 9b)

- en thermomagnétométrie par une diminution brutale de l'intensité d'aimantation (fig. 10 courbe 3), point de Curie "apparent" (40).

On remarquera que la transformation magnétique coïncide, aux erreurs expérimentales près, avec la transformation structurale révélée par dilatométrie et analyse thermique différentielle (pour cette méthode on a choisi de prendre comme point Af le point B, fig. 9b).

Sur la courbe dilatométrique de la figure 9a, plusieurs points sont à noter :

- le coefficient vrai de dilatation de la phase M est nettement inférieur à celui de la phase γ, par exemple :

à 480°C α martensite $= 11,0\ 10^{-6}$

à 740°C α austénite $= 17,9\ 10^{-6}$

- avant d'atteindre la température As, on observe une légère contraction entre 360 et 420°C ; cette contraction n'est plus observée (fig. 11),

. lors du refroidissement (1') consécutif à la 1ère chauffe arrêtée à 483°C

. lors des cycles suivants entre 20 et 483°C (fig. 11 courbes b et c). De plus pour ces cycles, les courbes de chauffe et de refroidissement sont superposables.

Cette anomalie est associée à une relaxation de la martensite. En effet :

- les raies de diffraction X de l'échantillon refroidi après la 1ère chauffe à 483°C, présentent un affinement important, ce qui conduit à une meilleure résolution du doublet $\lambda K\ \alpha_1\ \alpha_2$.

- la microdureté VICKERS, mesurée sous 200 g, égale à 280, sur l'échantillon refroidi à $450°C.h^{-1}$ depuis 1000°C diminue légèrement après revenu entre 300 et 500°C (par exemple à 350°C, MHV = 267)

- l'analyse thermomagnétométrique, révèle une augmentation de l'intensité d'aimantation avant d'atteindre le point As (fig. 10 courbe 1). Au cours du refroidissement noté (1'), l'alliage conserve ce gain d'aimantation.

PLANCHE V

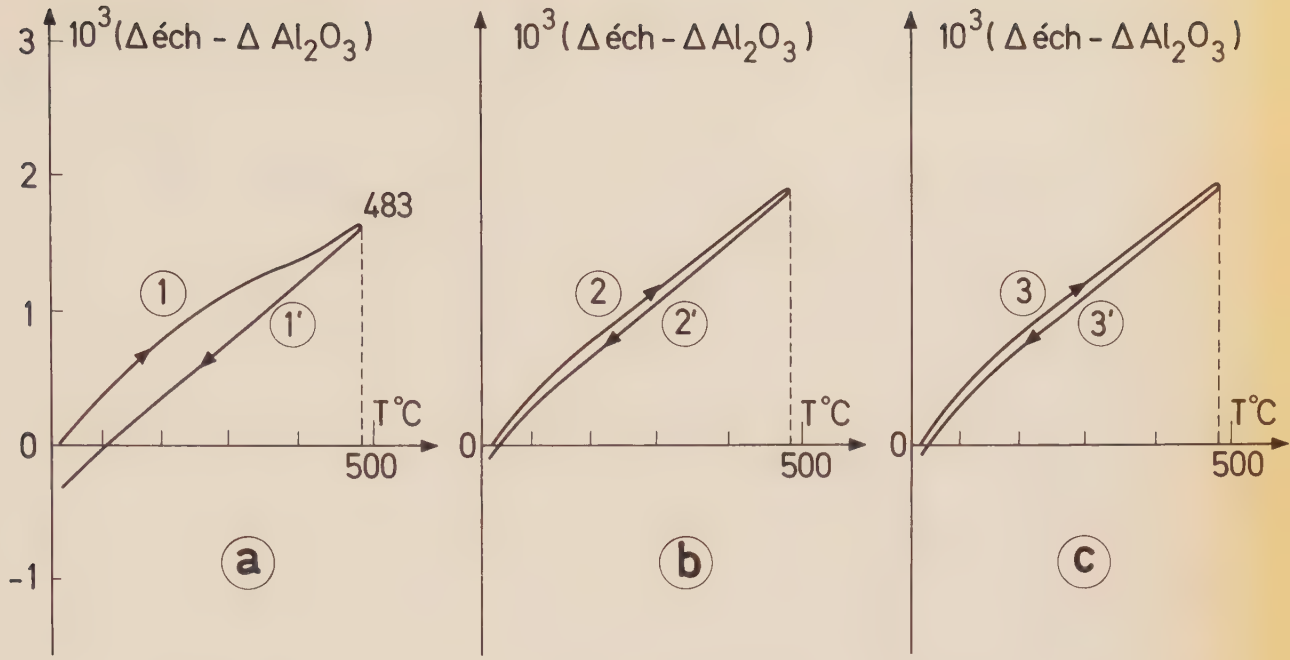


Figure 11 : Courbes dilatométriques (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène) de l'alliage 78,34 Fe - 21,66 Ni.

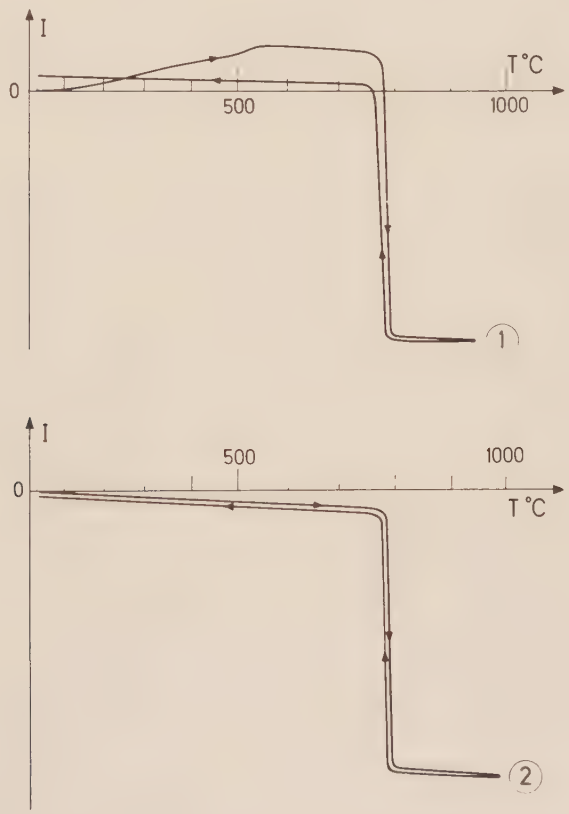


Figure 12 : Courbes thermomagnétométriques (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène) d'un échantillon de fer pur :

1) écroui
2) recristallisé

Lors d'un 2ème cycle, la courbe de chauffe (2) est superposable à la courbe de refroidissement (1') et on ne note une nouvelle augmentation de l'intensité d'aimantation qu'à partir de la température maximale T_M atteinte lors de la 1ère chauffe.

Après homogénéisation en γ et transformation martensitique, on retrouve un début de courbe identique à la courbe (1) (fig. 10, courbe 3).

Dans le cas de l'alliage Fe Ni considéré, l'augmentation de l'intensité d'aimantation observée avant d'atteindre le point A_s traduit l'élimination d'une partie des défauts introduits par la transformation martensite → austénite antérieure. Le même comportement thermomagnétique a été observé sur un échantillon de fer très pur (fer JOHNSON-MATTEY) dans lequel des défauts ont été introduits par laminage de 300% puis martelage à 20°C, (fig. 12). La courbe (1) montre que l'intensité d'aimantation croît depuis 20°C jusqu'à 550°C, température de recristallisation du fer considéré, puis reste constante jusqu'au point de Curie. La courbe (2) obtenue après trempe à 20°C consécutive à un traitement d'austénitisation montre un comportement classique qui se traduit par une constance de l'intensité d'aimantation entre 20 et 770°C (quand l'atmosphère de traitement est de l'hydrogène). L'augmentation de l'intensité d'aimantation observée lors d'un chauffage à $300°C.h^{-1}$ traduit aussi le phénomène magnétique de thermorémanence qui se développe dans des champs faibles (d'environ 100 oersteds) et dans des matériaux à grains fins (martensite en fines plaquettes, fer fortement écroui),(41, 42).

Les courbes (2') et (3') de la figure 10, montrent une faible augmentation de l'intensité d'aimantation vers 570°C correspondant au point de Curie de l'oxyde Fe_3O_4, formé au cours du traitement thermique effectué sous atmosphère d'air confiné.

b) Au cours du refroidissement, la transformation de l'austénite en martensite s'effectue en une seule étape avec une variation relative de volume :

$$\frac{\Delta V}{V} = + 20,8.10^{-3}$$

c) Par ailleurs, il faut préciser que, quelle que soit la teneur en nickel des alliages comprise entre 0 et 29 % pds Ni, la transformation c.c. ⇄ c.f.c. s'effectue toujours lors d'un chauffage à $300°C.h^{-1}$ en une seule étape pour des échantillons antérieurement refroidis (aux vitesses de 300 et $450°C.h^{-1}$) depuis le domaine γ.

d) La structure de l'alliage 78,34 Fe - 21,66 Ni observée,

- par microscopie optique, est représentée dans la fig. 13. On observe des groupes fortement désorientés de plaquettes parallèles présentant

Figure 13 : Microstructure de l'alliage 78,34 Fe - 21,66 Ni après le traitement de frittage de base de 2 heures à 1400°C (attaque au réactif de FRY). x 105

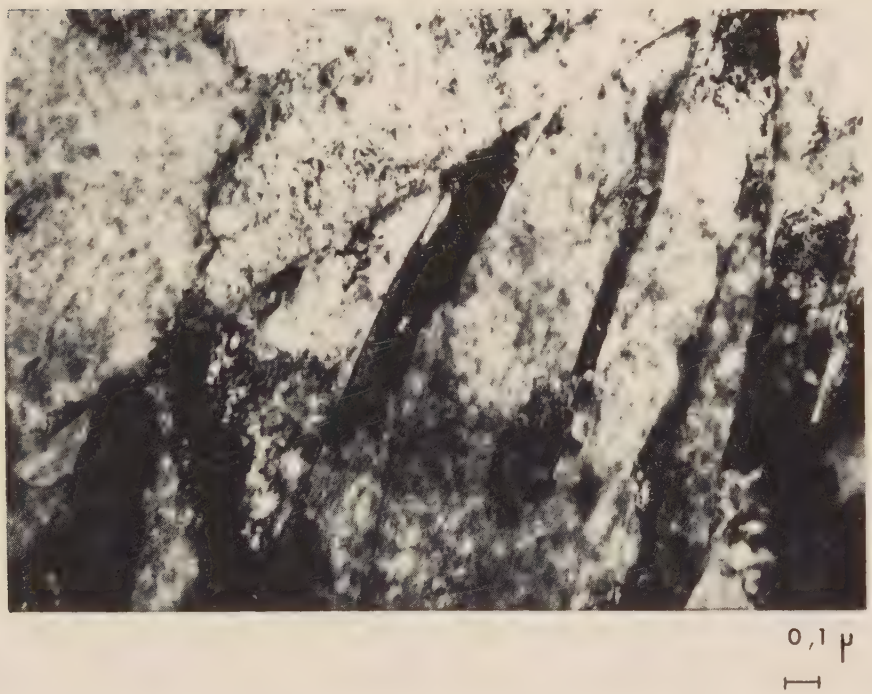


Figure 14 : Structure de l'alliage 78,34 Fe - 21,66 Ni observée par microscopie électronique en transmission. x 40.000

entre elles de fortes désorientations et pouvant être en relation de macles (37). On note également la présence de quelques pores résiduels provenant du frittage

- par microscopie électronique, est représentée dans la figure 14 : chaque plaquette est formée de bandes soit fortement désorientées (pouvant être entre elles en relation de macle), soit faiblement désorientées. On notera également la grande densité de dislocations estimée à 10^{11} cm^{-2} (43).

II - 2 - Influence spécifique de l'addition cobalt au système binaire métastable Fe - Ni

Il y a cinquante ans environ que certains alliages Fe Ni Co ont été reconnus comme très intéressants en raison soit de leurs propriétés magnétiques (en particulier les "PERMINVAR" contenant 30% Fe - 25% Co - 45% Ni en poids (44), soit de leurs coefficients de dilatation très faibles permettant de les souder à certains verres (alliages KOVAR et FERNICO contenant environ 54% Fe - 31%Ni - 15 % Co en poids) (45, 49). Tous ces alliages sont à la température ambiante de structure austénitique après refroidissement depuis 1100°C jusqu'à 20°C à une vitesse de l'ordre de 300°C.h^{-1}. Notre étude par contre a été limitée au cas des alliages Fe Ni Co qui présentent à 20°C soit une structure ferritique, soit une structure martensitique "massive".

Nous avons choisi pour ces alliages un certain nombre de valeurs particulières des rapports des pourcentages pondéraux Ni/Fe :

- d'une part 0,064 ou 0,111 : ces valeurs correspondent dans le cas du système binaire métastable Fe Ni, au passage de la structure entièrement ferritique à la structure entièrement martensitique "massive".

- d'autre part 0,276 ; valeur qui correspond au rapport Ni/Fe des aciers "Maraging" industriels de référence,

- enfin, 0,388 et 0,428, rapports dans l'intervalle desquels on observe pour le système binaire métastable Fe - Ni, le passage de la structure martensitique "massive" à la structure austénitique ou éventuellement à la structure martensitique aciculaire par trempe dans l'azote liquide.

Le pourcentage pondéral de cobalt a été limité à 52%. Les compositions des alliages étudiées, indiquées dans le tableau II sont reportées dans le triangle équilatéral de la figure 15. La méthode de représentation choisie est celle de Roozeboom (46). La composition de l'alliage est donc obtenue en menant des parallèles aux côtés du triangle.

II - 2 - 1 - Résultats expérimentaux

Les principaux résultats observés sont les suivants :

Pour tous les alliages pour lesquels le rapport Ni/Fe demeure

.../...

TABLEAU II

Composition pondérale des alliages Fe Ni Co (en %)

N°	Ni/Fe	Fe	Ni	Co
1	0,064	92,12	5,88	2,00
2	0,064	90,24	5,76	4,00
3	0,064	87,18	5,57	7,25
4	0,064	83,66	5,34	11,00
5	0,064	80,13	5,12	14,75
6	0,111	88,42	9,83	1,75
7	0,111	87,07	9,68	3,25
8	0	97,00	-	3,00
9	0,111	84,60	9,40	6,00
10	0,111	82,13	9,12	8,75
11	0,111	79,20	8,80	12,00
12	0,111	72,45	8,05	19,50
13	0,064	71,44	4,56	24,00
14	0,064	56,25	3,59	40,15
15	0,111	58,50	6,50	35,00
16	0,064	45,12	2,88	52,00
17	0,111	49,50	5,50	45,00
18	0	50,00	-	50,00
19	0,388	64,40	25,60	10,00
20	0,388	57,60	22,40	20,00
21	0,388	43,20	16,80	40,00
22	0,388	72,00	28,00	-
23	0,428	70,00	30,00	-
24	0,428	63,00	27,00	10,00
25	0,428	56,00	24,00	20,00
26	0,428	42,00	18,00	40,00
27	0,666	36,00	24,00	40,00
28	0,276	39,17	10,83	50,00
29	0,276	62,67	17,33	20,00
30	0,276	66,60	18,40	15,00
31	0,276	70,95	19,60	9,45
32	0,276	73,64	20,36	6,00
33	0,276	76,00	21,00	3,00
34	0,276	78,34	21,66	-
35	0,091	55,00	5,00	40,00
36	0,185	67,50	12,50	20,00
37	0,143	52,50	7,50	40,00
38	0,267	71,00	19,00	10,00
39	0,143	70,00	10,00	20,00

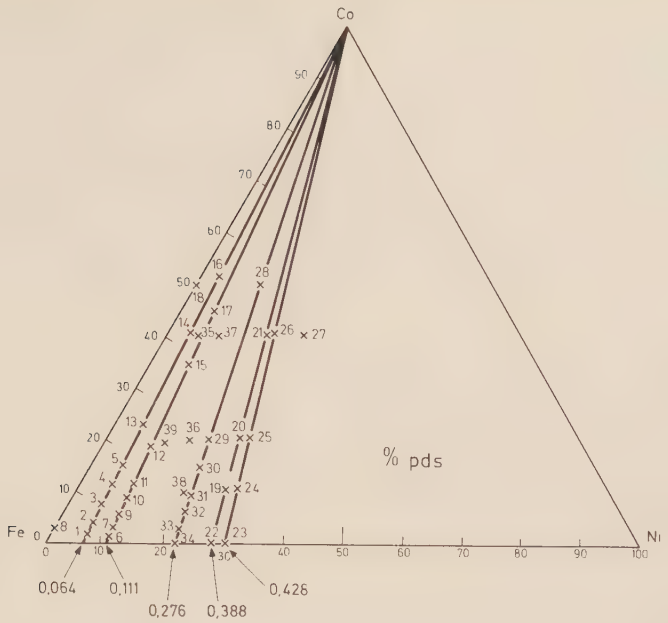


Figure 15 : Composition des alliages ternaires Fe Ni Co (représentation de Roozeboom).

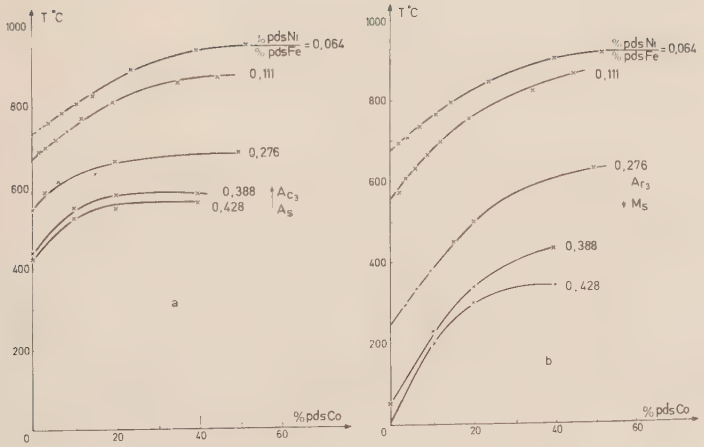


Figure 16 : Variation des températures des points Ac_3, A_s et des points Ar_3, M_s en fonction du pourcentage croissant de cobalt, pour différentes valeurs du rapport Ni/Fe.

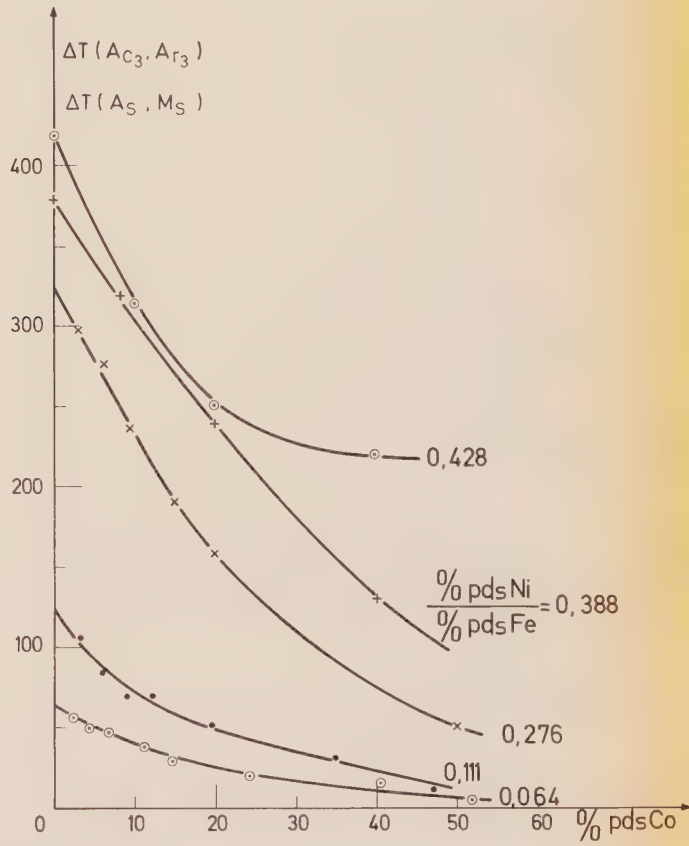


Figure 17 :Variation de l'hystérésis entre les points Ac3, Ar3 et entre les points A_s M_s en fonction du pourcentage croissant de cobalt pour différentes valeurs du rapport Ni/Fe.

constant et dont le pourcentage pondéral de cobalt croît, on note :

- l'élévation des températures des points Ac_3 et Ar_3 et des points As et Ms par rapport à celles observées pour les alliages binaires Fe - Ni de même rapport Ni/Fe (fig. 16),

- une diminution de l'hystérésis soit entre les températures des points Ac_3 et Ar_3 soit entre celles des points As et Ms. Pour un même pourcentage de cobalt, on observe une augmentation de l'hystérésis en fonction du rapport Ni/Fe croissant (fig. 17).

Suivant leur teneur respective en Fe, Ni, Co, les alliages, lors d'un chauffage à la vitesse de $300°C.h^{-1}$ subissent une transformation c.c → c.f.c. qui s'effectue en une ou plusieurs étapes successives.

L'étude plus détaillée nous a conduit à diviser ces alliages en trois groupes.

II - 2 -1 - 1 - Alliages dont le rapport Ni-Fe des teneurs % en poids est constant et égal à 0,064 et dont le pourcentage pondéral de cobalt croît jusqu'à 52 .

- la structure observée à la température ambiante par microscopie optique est du type ferritique (fig. 18a). Quelques pores résiduels subsistent provenant du frittage ;

- la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ s'effectue avec hystérésis en une seule étape (fig. 19),

- la transformation ferromagnétique $\rightleftharpoons$ paramagnétique coïncide avec la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, comme le montre l'analyse thermomagnétique,

- dans le cas des alliages désignés par les numéros 14 et 16 (dont le rapport des pourcentages pondéraux de Fe et de Co est voisin de l'unité), on observe très nettement en dilatométrie la transition ordre partiel $\rightleftharpoons$ désordre, étudiée par JOSSO (47) dans le cas des alliages binaires Fe - Co.

II - 2 - 1 - 2 - Alliages dont le rapport Ni/Fe des teneurs % en poids est constant et égal à 0,111 et dont le pourcentage pondéral de Co croît jusqu'à 45

- ces alliages présentent à la température ambiante, une structure qui tend à être du type martensitique "massive" d'un caractère d'autant plus accusé que la teneur en cobalt est moins forte (fig. 18 b, c),

- la transformation martensite → austénite s'effectue en une seule étape (exception faite pour les alliages désignés par les numéros 15 et 17 pour lesquels s'amorce une transformation en deux étapes successives (fig. 20),

- la transformation austénite → martensite s'effectue par contre toujours en une seule étape,

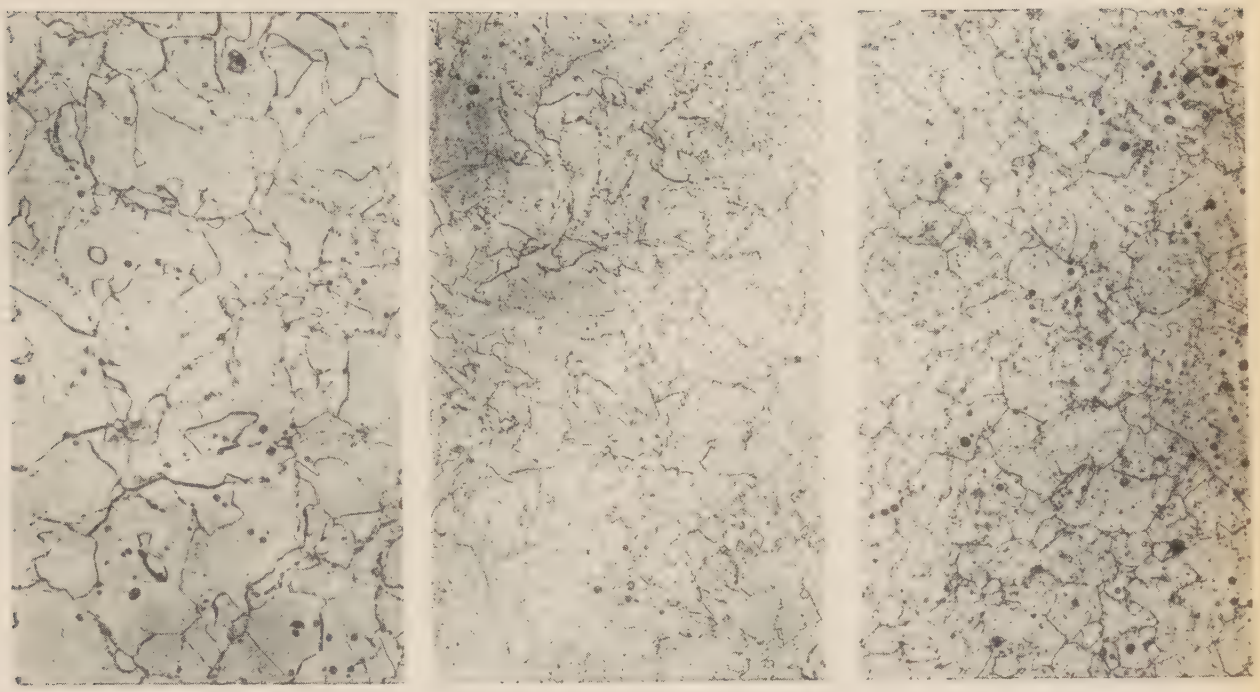


Figure 18 : Structures micrographiques des alliages Fe Ni Co chauffés jusqu'à 1000°C à la vitesse de 300°C h^{-1} (attaque au nital

a) n° 2 90,24 Fe - 5,76 Ni - 4,00 Co
b) n° 7 87,08 Fe - 9,67 Ni - 3,25 Co
c) n° 11 79,20 Fe - 8,80 Ni - 12,00 Co

100 µ
x 210

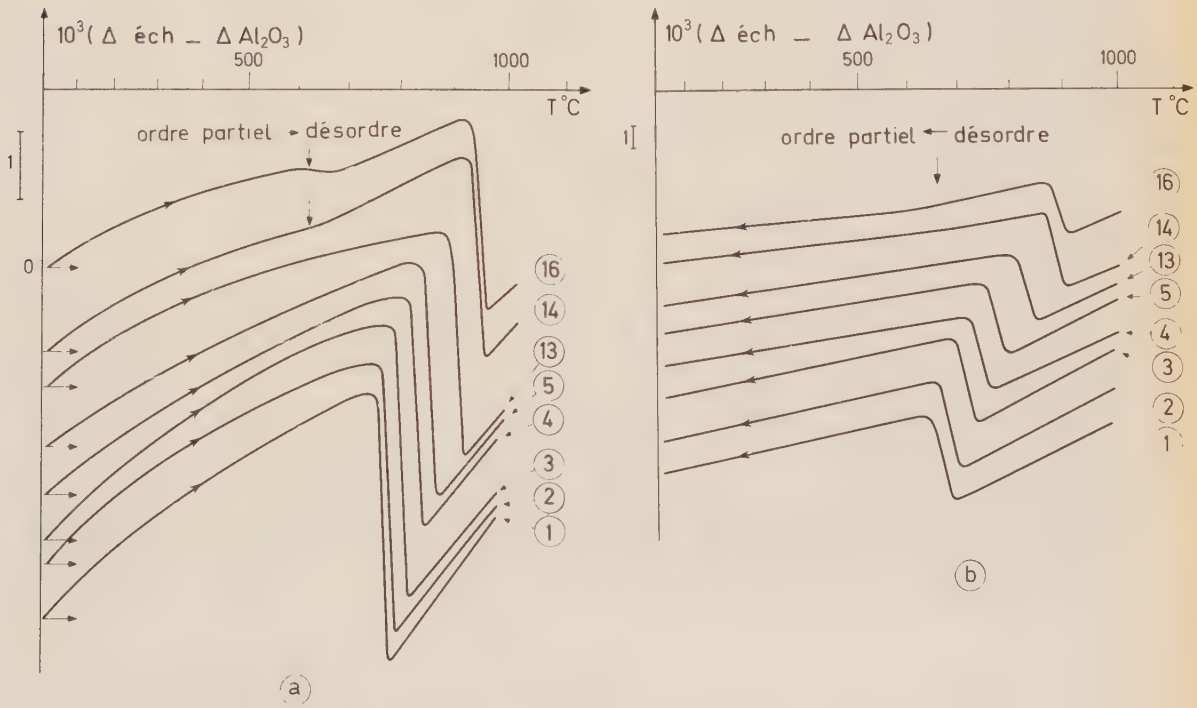


Figure 19 : Courbes dilatométriques (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène) des alliages Fe Ni Co dont le rapport Ni/Fe = 0,064.

a) chauffe
b) refroidissement

PLANCHE IX

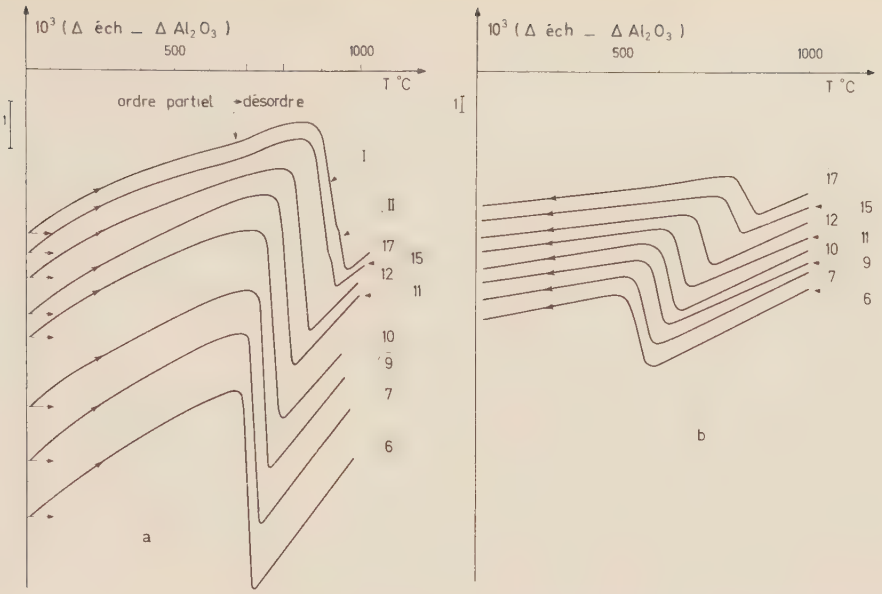
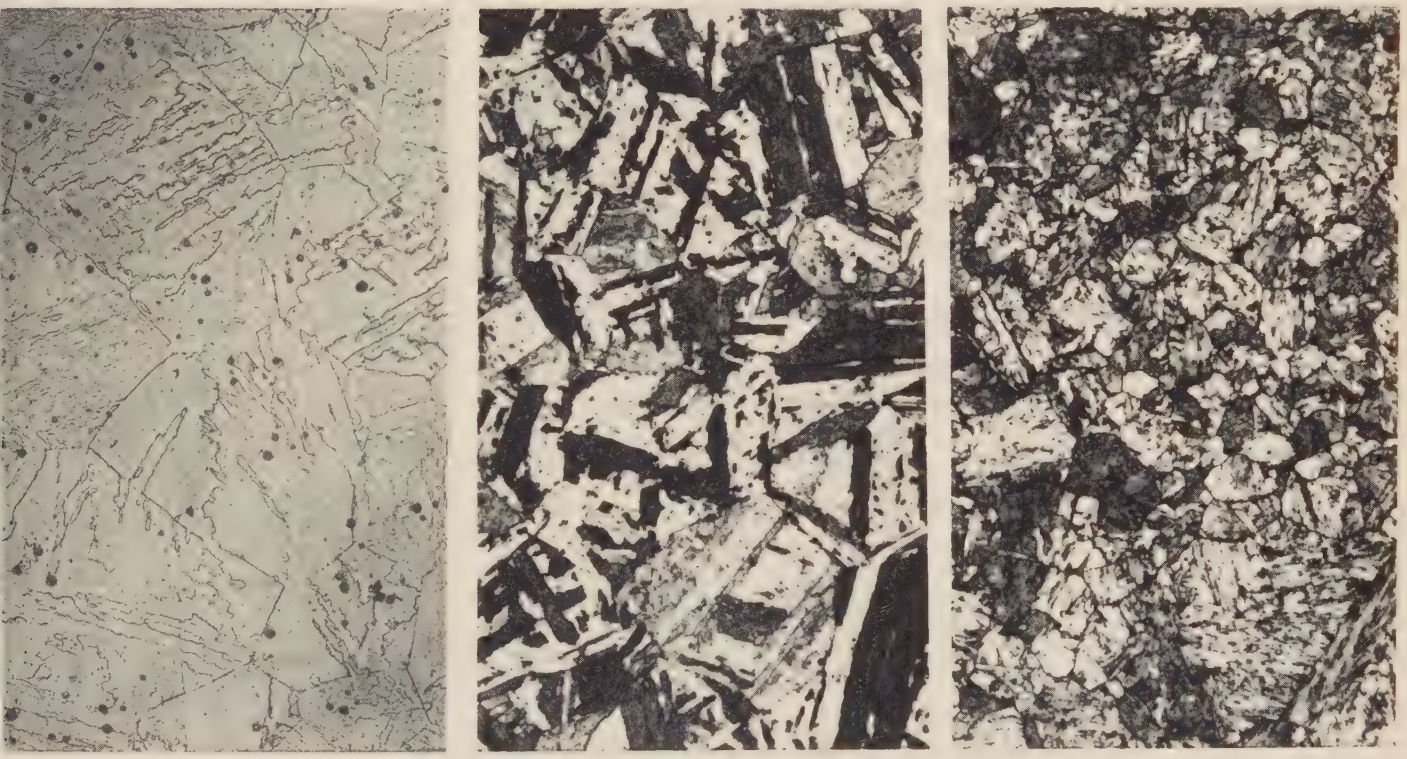


Figure 20 : Courbes dilatométriques (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène) des alliages Fe Ni Co dont le rapport Ni/Fe = 0,111

a) chauffe
b) refroidissement



a) b) c)

Figure 21 : Structures micrographiques obtenues à partir des alliages Fe Ni Co ayant subi le traitement de frittage de base de 2 h à 1400°C

a) n° 33 76,00 Fe - 21,00 Ni - 3,00 Co (attaque au nital)
b) n° 24 63,00 Fe - 27,00 Ni -10,00 Co (attaque au réactif de FRY)
c) n° 28 39,17 Fe - 10,83 Ni -50,00 Co (" ")

x 210

- la transformation ferromagnétique $\rightleftharpoons$ paramagnétique coïncide toujours avec la transformation martensite $\rightleftharpoons$ austénite,

- la transformation ordre partiel $\rightleftharpoons$ désordre est moins bien mise en évidence que pour les alliages dont le rapport Ni/Fe = 0,064.

II - 2 - 1 - 3 - Alliages dont le rapport Ni/Fe des teneurs % en poids est comprise entre 0,111 et 0,424

a) Ces alliages présentent à la température ambiante une structure à coeur du type martensitique "massive" (fig. 21). Ces observations sont en accord avec celles de DAVIES et MAGEE (36) pour des alliages de même teneur que celles des alliages n° 24, 25, 26. Par contre la structure en surface des alliages dont le rapport Ni/Fe = 0,428 révèle la présence de quelques aiguilles avec un midrib (structure caractéristique d'une martensite aciculaire). Pour les alliages Fe - Ni contenant de 20 à 29,5% pds Ni, HONMA a également signalé une différence de structure, entre la surface et le coeur de l'échantillon (29), observation qui jusqu'à présent n'a pas reçu d'explication satisfaisante.

b) Au chauffage, la transformation martensite $\longrightarrow$ austénite qui s'effectue en une seule étape dans le cas des alliages peu chargés en cobalt se dédouble très nettement dans le cas des alliages plus chargés :

- on observe, en dilatométrie, 1 ou 2 contractions successives d'amplitude inégale (fig. 22)

- en thermomagnétométrie, 1 ou 2 diminutions successives de l'intensité d'aimantation d'importance inégale (fig. 23). Les températures de transformation observées coïncident aux incertitudes expérimentales près avec celles relevées en dilatométrie,

- en analyse thermique différentielle,

- la première étape de la transformation se traduit par un pic endothermique plus ou moins bien défini (repères I sur les figures 24 et 25)

- la deuxième étape par contre se traduit toujours clairement par un pic endothermique d'amplitude notable (repèresII sur les figures 24 et 25).

c) La teneur croissante en cobalt, provoque par ailleurs :

- un étalement de la transformation martensite $\longrightarrow$ austénite sur un plus grand domaine de température,

- une diminution progressive de l'amplitude correspondant à la première étape de la transformation,

- une évolution de la deuxième étape de la transformation

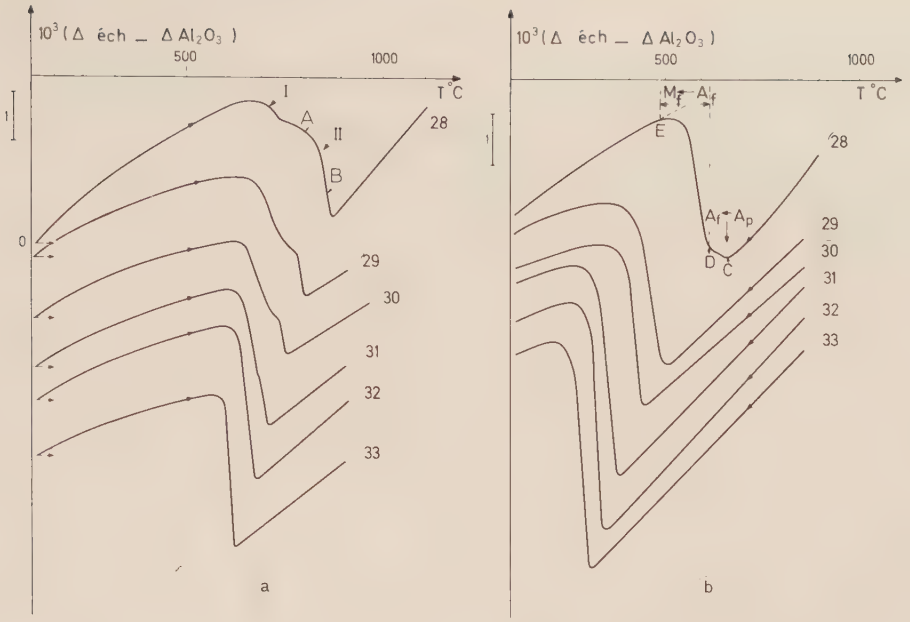


Figure 22 :Courbes dilatométriques (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène) des alliages Fe Ni Co dont le rapport Ni/Fe = 0,276

a) chauffe

b) refroidissement

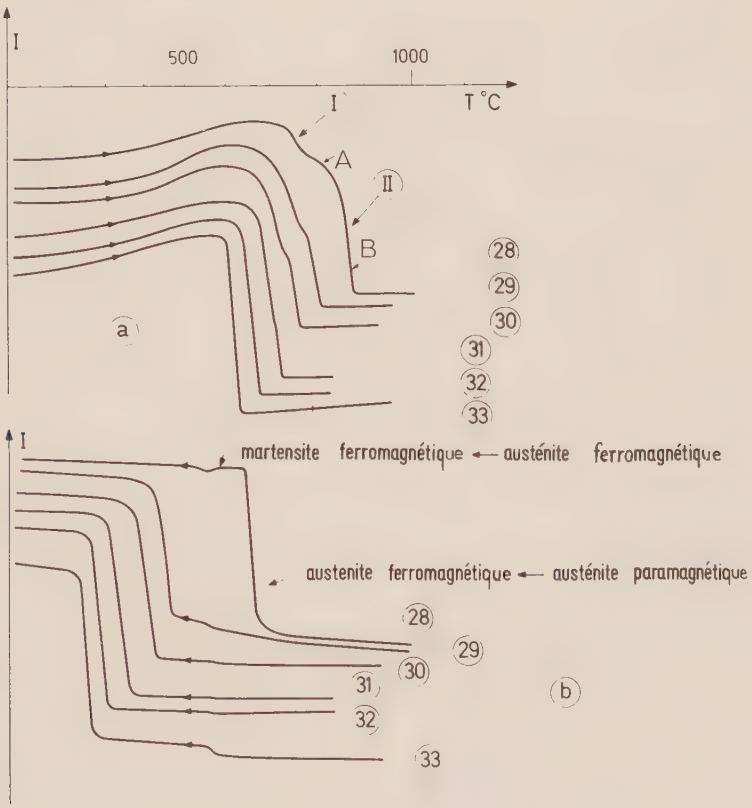


Figure 23 : Courbes thermomagnétométriques (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'air confiné) des alliages Fe Ni Co dont le rapport Ni/Fe = 0,276

a) chauffe

b) refroidissement

structurale. Celle-ci caractérisée par exemple en dilatométrie par une unique contraction brutale dans le cas des alliages relativement peu chargés en cobalt se traduit dans le cas des alliages plus notablement chargés en cobalt par une contraction très progressive (A) suivie d'une contraction très brutale (B) (voir en particulier la courbe dilatométrique de l'alliage 28, fig. 23).

d) Le dédoublement de la transformation martensite → austénite n'a lieu que si la quantité globale (Ni + Co) est suffisamment importante. En particulier la figure 29 montre que si le % de cobalt est élevé (40% pds) il suffit de 6 à 7% pds Ni pour faire apparaître deux étapes successives au cours de la transformation martensite → austénite.

e) Avant que ne débute la première étape de la transformation structurale M → A, on remarque une évolution plus ou moins complexe suivant la teneur en cobalt des alliages et la méthode d'investigation utilisée,

- en analyse thermique, on observe d'abord une légère dérive expérimentale (voir fig. 24 par exemple) puis un pic endothermique très étalé qui se dédouble dans le cas des alliages très chargés en cobalt (n° 28 : anomalies visibles à 490 et 641°C) ; pour les alliages représentés fig. 25, l'évolution est encore plus complexe (n° 26) : on observe en particulier un pic exothermique vers 340-400°C suivant la teneur.

- parallèlement en thermomagnétométrie, on note une légère augmentation de l'intensité d'aimantation de 20°C jusqu'à 350-400°C, puis une augmentation beaucoup plus importante depuis 400°C jusqu'au point As (voir par exemple les courbes relatives aux alliages n° 30, 29, 28 - fig. 23). Rappelons que le même phénomène a été observé dans le cas de l'alliage binaire 78,34 Fe - 21,66 Ni et qu'il a été relié à une relaxation de la martensite. Toutefois pour cet alliage, contrairement aux alliages Fe Ni Co étudiés, on ne notait en analyse thermique différentielle qu'une légère dérive expérimentale avant d'atteindre le point As. Dans le cas des alliages ternaires Fe Ni Co, la relaxation de la martensite ne semble donc pas être la seule explication de l'augmentation de l'intensité d'aimantation observée ; d'autres phénomènes mis en évidence par analyse thermique différentielle, mais non élucidés, doivent certainement être considérés.

f) Quelle que soit la teneur en cobalt des alliages considérés,

- à la chauffe, la transformation structurale M → A coïncide <u>toujours</u> avec la transformation ferromagnétique → paramagnétique.

- au refroidissement, par contre il faut distinguer 2 cas :

- pour les alliages peu chargés en cobalt, la transformation austénite → martensite coïncide avec la transformation paramagnétique

→ ferromagnétique

— pour les alliages plus chargés en cobalt, la transformation structurale est distincte de la transformation magnétique. L'analyse thermomagnétométrique montre en effet qu'apparaissent lors du refroidissement deux anomalies A' et B' (figure 26 relative à l'alliage n°2I, courbe a). La première anomalie caractérisée par une augmentation brutale de l'intensité d'aimantation est associée au point de Curie de l'alliage qui à cette température est austénitique. En effet, si après une première chauffe jusqu'à 930°C suivie d'un refroidissement jusqu'à 520°C (température juste inférieure à l'anomalie A') on réchauffe l'échantillon, on obtient une transformation réversible (fig. 26 courbe b).

La deuxième anomalie B' caractérisée par une légère diminution de l'intensité d'aimantation, non réversible, traduit la transformation austénite → martensite (fig. 25 courbe c). Cette diminution de l'intensité d'aimantation dans l'état ferromagnétique -observée au cours de la transformation A→ M,- qui à notre connaissance n'a jamais été signalée dans la littérature est sans doute liée au morcellement de la structure introduit par la formation de martensite ; morcellement qui modifie la morphologie des domaines magnétiques présents à l'état austénitique ferromagnétique.

g) Dans le cas des alliages chargés en cobalt (n° 28) deux anomalies apparaissent également sur les courbes dilatométriques lors du refroidissement (fig. 22) :

- le 1er changement de pente (C) de la courbe est associé au point de Curie de l'alliage traduisant l'évolution austénite paramagnétique→ austénite ferromagnétique, il y a en effet concordance avec les résultats thermomagnétométriques décrits au paragraphe précédent.

- la 2ème anomalie (DE) traduit la transformation

austénite ⟶ martensite
(ferromagnétique) (ferromagnétique)

- entre les points C et D, une diminution importante du coefficient de dilatation vrai est observé. Par exemple pour l'alliage n° 21 on obtient les valeurs suivantes de α_v en fonction de la température

α_v	T°C	Nature de la transformation
$12,2\ 10^{-6}$	700	A para
$5,8\ 10^{-6}$ $4,0\ 10^{-6}$	600 500	A ferro
$10,0\ 10^{-6}$	100	M ferro

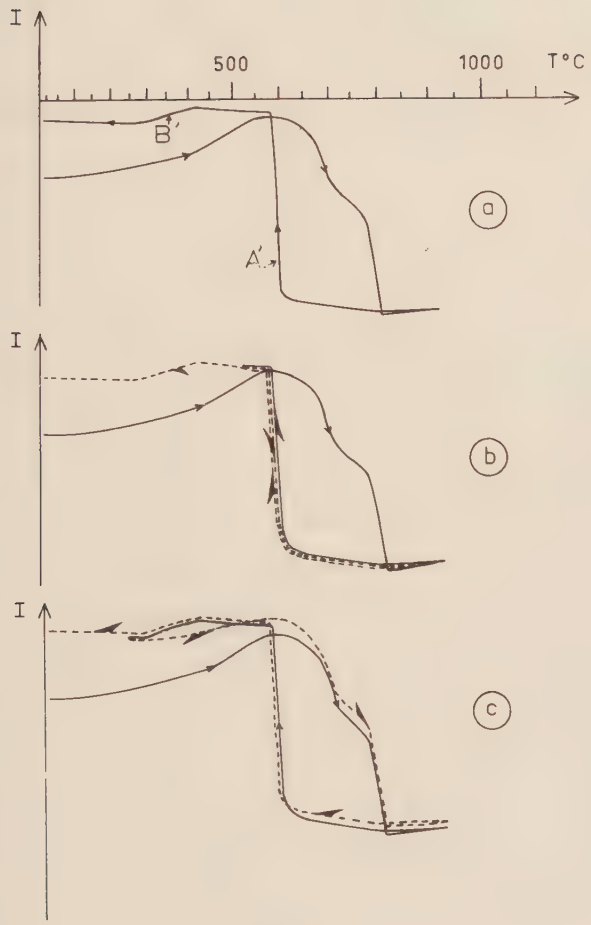


Figure 26 : Courbes thermomagnétométriques (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène) de l'alliage n° 21. 43,20 Fe - 16,30 Ni - 40,00 Co.

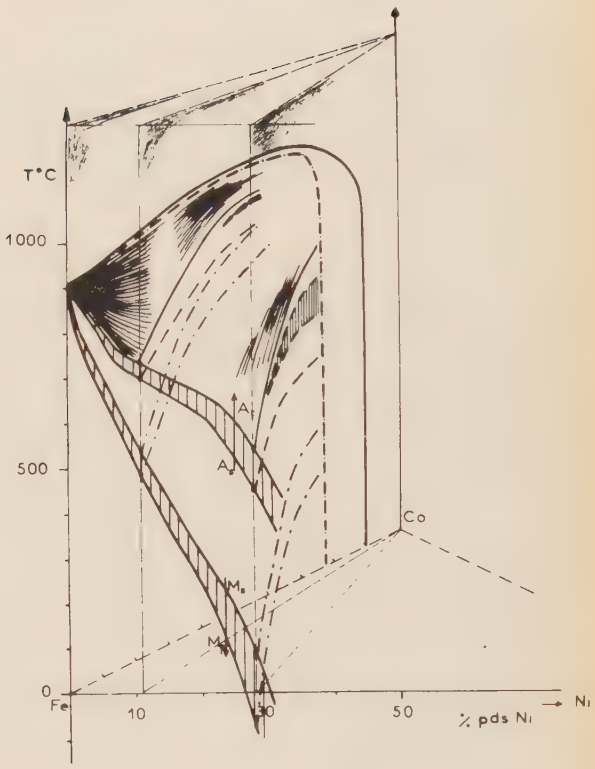


Figure 27 : Diagramme ternaire Fe Ni Co

Cette diminution du coefficient de dilatation observée au cours du refroidissement au passage du point de Curie a été signalée

— il y a de nombreuses années dans le cas des alliages binaires Fe - Ni si leur teneur pondérale en nickel est comprise entre 30 et 70% (pour l'invar contenant 36% pds Ni, $\alpha_{\text{à } 20°C} = 0{,}8\ 10^{-6}$) (44, 48).

— et dans le cas d'alliages Fe Ni Co austénitiques à 20°C (alliages KOVAR et FERNICO) (49, 50). Le coefficient de dilatation d'un matériau ferromagnétique pouvant s'exprimer par la formule suivante :

$$\alpha_{\sigma_s} = \alpha_{\sigma=0} + \frac{d\lambda_s}{dT} \qquad (40)$$

dans laquelle $\alpha_{\sigma=0}$ est le coefficient de dilatation en absence d'aimantation spontanée σ_s et λ_s est la magnétostriction spontanée, on en déduit que dans le cas des alliages Fe Ni Co du type 21, λ_s diminue avec la température croissante jusqu'au point de Curie.

II - 2 - 2 - Tracé du diagramme ternaire Fe Ni Co

Les essais dilatométriques et thermomagnétométriques, nous ont permis de construire dans l'état solide, pour le domaine de concentrations étudiées, le diagramme ternaire métastable Fe Ni Co. La figure 27 représente ce diagramme, construit à partir des résultats fournis par l'analyse dilatométrique. Les diagrammes binaires, sur lesquels s'appuient les différentes nappes constituant le diagramme ternaire Fe Ni Co, sont :

- pour le système Fe - Ni, le diagramme métastable établi par JONES et PUMPHREY,

- pour le système Fe - Co, le diagramme d'équilibre publié par HANSEN (50).

Il peut sembler erroné d'associer un diagramme métastable et un diagramme d'équilibre. Ce qui justifie notre choix est l'identité de la gamme de vitesses de chauffe et de refroidissement pour laquelle ces deux diagrammes ont été établis.

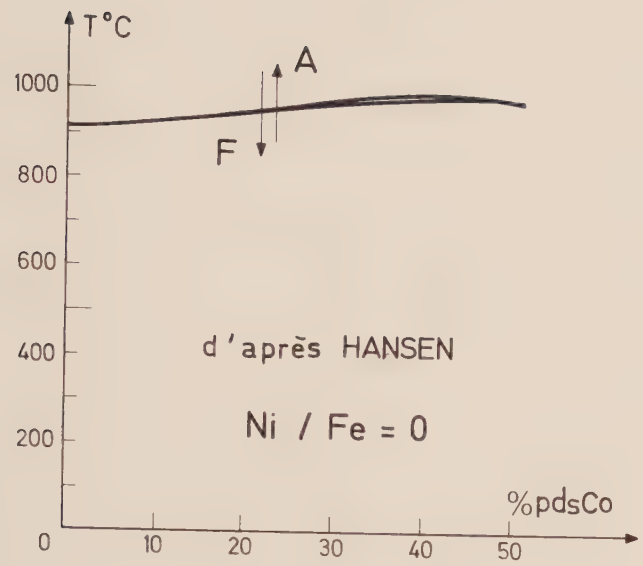
Descendant du diagramme binaire Fe - Co, vers le diagramme binaire Fe - Ni, on observe dans l'état solide :

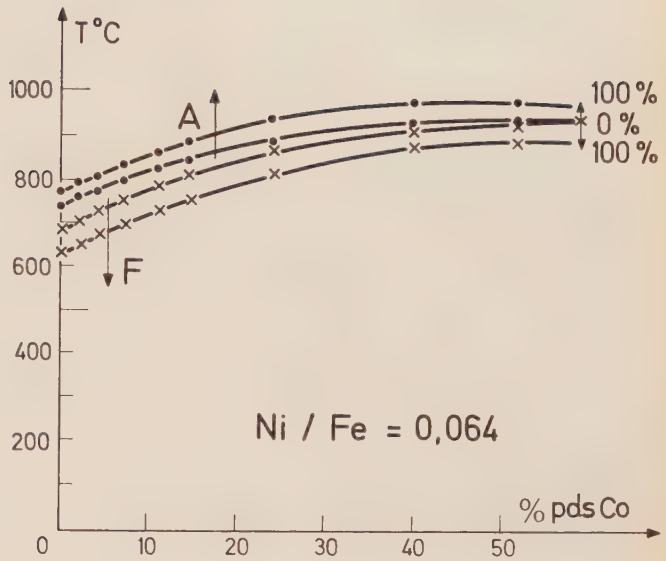
. une première nappe qui se dédouble progressivement au fur et à mesure que les teneurs en (Ni + Co) des alliages croissent (zones repérées B et B', figure 27) ; cette nappe est associée à la transformation structurale martensite $\leftrightarrow$ austénite.

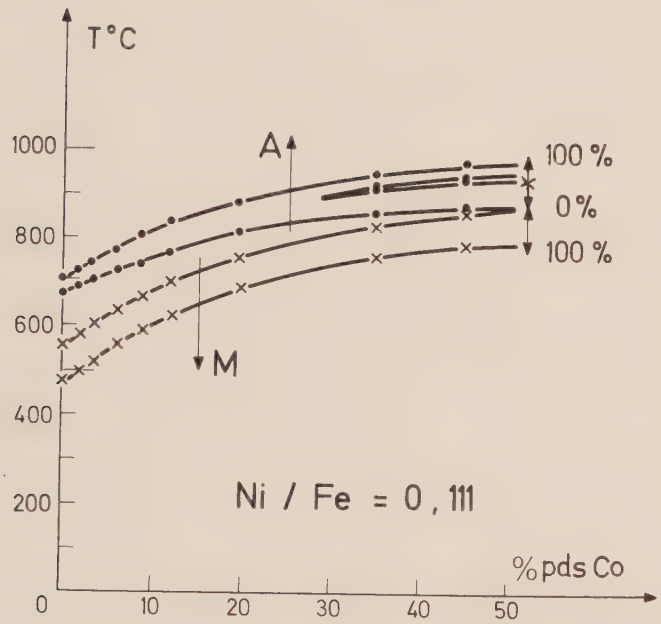
. une deuxième nappe qui descend beaucoup plus rapidement que la précédente vers le diagramme Fe - Ni et qui traduit la transformation structurale austénite $\longrightarrow$ martensite.

Des coupes verticales effectuées pour différents pourcentages

PLANCHE XIII







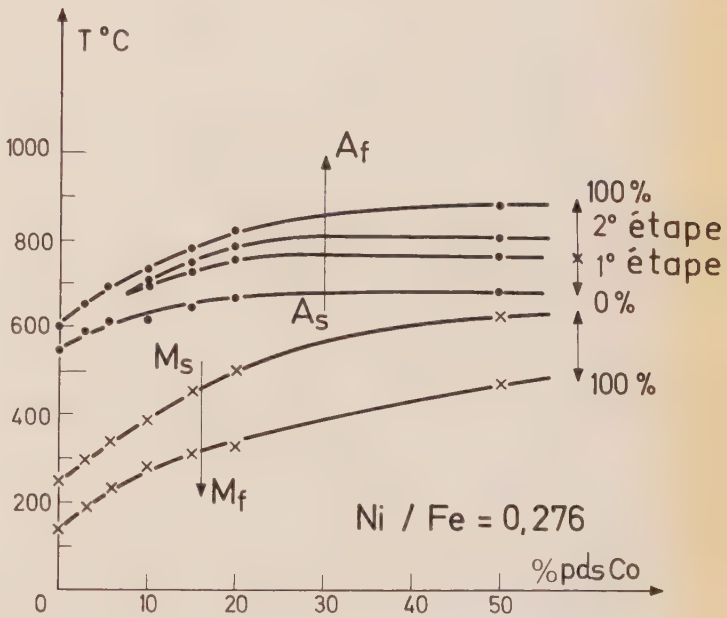


Figure 28 : Coupes verticales du diagramme ternaire Fe Ni Co pour différentes valeurs du rapport Ni/Fe, en fonction du pourcentage pondéral croissant de cobalt.

PLANCHE XIV

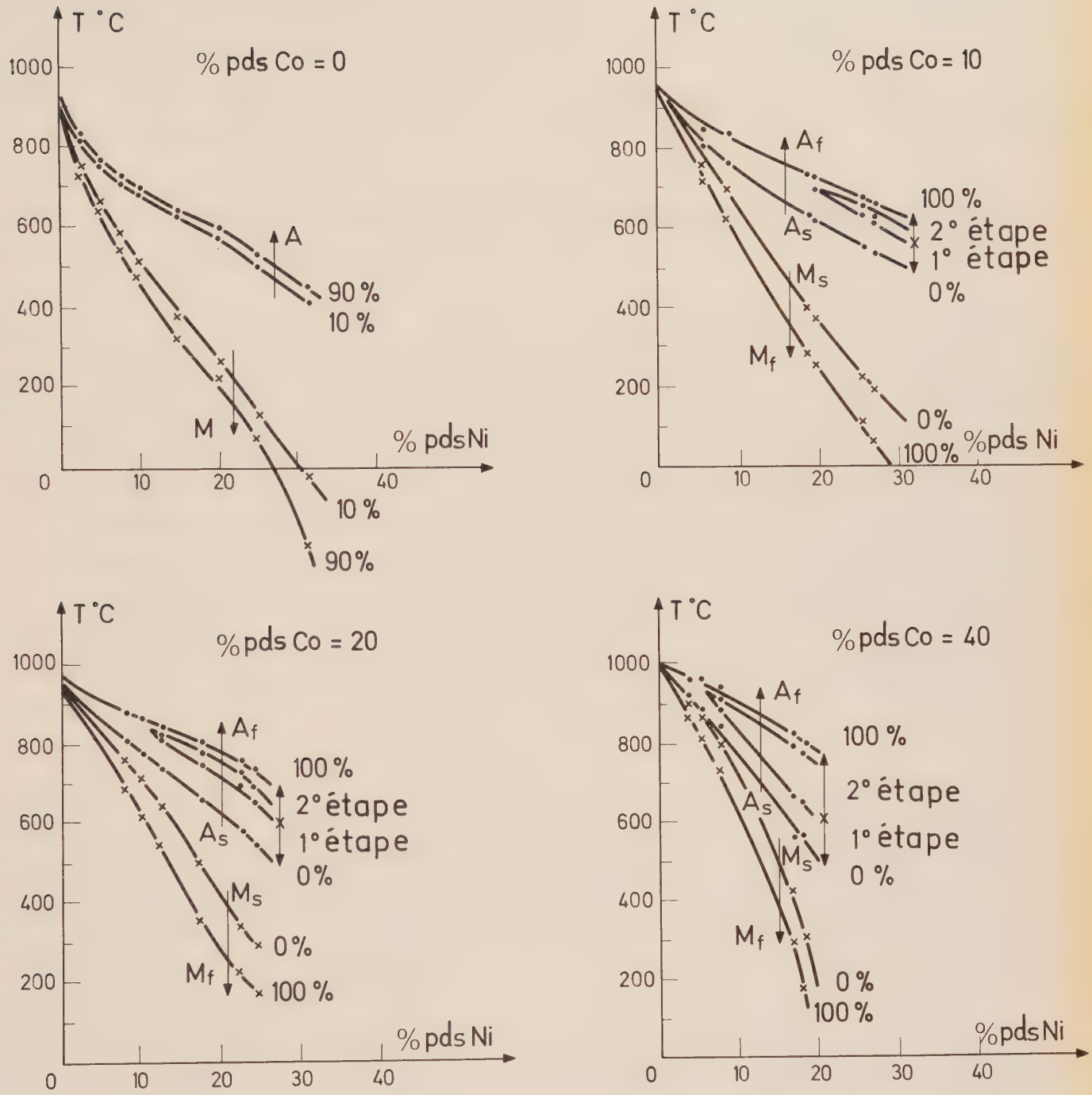


Figure 29 : Coupes verticales du diagramme ternaire Fe Ni Co pour différentes valeurs du pourcentage pondéral de cobalt, en fonction du pourcentage croissant de nickel.

pondéraux de cobalt et pour différents rapports Ni/Fe sont représentés respectivement dans les figures (28 et 29). En ce qui concerne la deuxième étape de la transformation martensite → austénite, nous avons indiqué deux domaines sur les figures 28 et 29.

L'un correspondant à la contraction progressive, l'autre correspondant à la contraction brutale.

II - 3 - INFLUENCE SPECIFIQUE DE L'ADDITION MOLYBDÈNE AU SYSTEME BINAIRE METASTABLE Fe - Ni

L'addition de Mo au binaire Fe Ni conduit à des alliages à propriétés magnétiques intéressantes. En particulier les Permalloys (17 Fe - 79 Ni - 4 Mo) possèdent une perméabilité magnétique très élevée sous des champs très faibles (44). Les alliages austénitiques à la température ambiante, ne font pas partie du domaine de concentration que nous avons étudié. En effet, en raison de la complexité des diagrammes d'équilibre binaires Fe - Mo et Ni - Mo (51, 52) conduisant à un diagramme ternaire compliqué, notre étude dans l'état solide a été limitée au domaine restreint de concentration pour lequel on observe essentiellement par chauffage la transformation c.c. ⟶ c.f.c. Les compositions étudiées (tableau III) sont représentées par la méthode de Roozeboom dans la figure 30.

La réaction péritectoïde de $\alpha + \mu \longrightarrow \lambda$ signalée par HUME - ROTHERY (52) pour le système Fe - Mo ne se produit pas lors des refroidissements effectués à la vitesse de 300 ou 450°C.h^{-1} utilisées dans nos essais. Précisons que la phase μ, $Fe_7 Mo_6$, est de symétrie hexagonale de type D 8_5, de paramètres :

$$a = 4{,}754 \text{ Å}$$
$$c = 25{,}71 \text{ Å}$$
$$c/a = 5{,}409$$

et que la phase λ où $Fe_2 Mo$ est une phase de LAVES du type $Mg Zn_2$ de paramètre

$$a = 4{,}745 \text{ Å}$$
$$c = 7{,}734 \text{ Å}$$
$$c/a = 1{,}630$$

II - 3 - 1 - Résultats expérimentaux généraux

Dans le petit domaine de concentration considéré, cinq régions mono ou polyphasées sont à distinguer (à 20°C) :

TABLEAU III

Composition pondérale des alliages Fe Ni Mo (en %)

N°	Ni/Fe	Fe	Ni	Mo
1	0,064	94,00	6,00	
2	0,064	90,24	5,76	4,00
3	0,064	87,18	5,57	7,25
4	0,064	83,66	5,34	11,00
5	0,064	80,14	5,11	14,75
6	0,111	90,00	10,00	-
7	0,111	87,07	9,68	3,25
8	0,064	79,41	5,09	15,50
9	0,111	84,60	9,40	6,00
10	0,111	82,13	9,12	8,75
11	0,111	79,20	8,80	12,00
12	0,276	78,34	21,66	-
13	0,276	76,79	21,21	2,00
14	0,276	76,01	20,99	3,00
15	0,276	75,23	20,77	4,00
16	0,276	74,15	20,49	5,36
17	0,276	72,08	19,92	8,00
18	0,276	71,31	19,69	9,00
19	0,176	85,00	15,00	-
20	0,176	83,40	14,70	1,90
21	0,176	80,80	14,20	5,00
22	0,176	79,00	14,00	7,00
23	0,093	79,60	7,40	13,00
24	0,078	79,75	6,25	14,00
25	0,044	79,75	3,50	16,75
26	0,025	79,90	2,00	18,10
27	0	80,00	-	20,00
28	0	85,00	-	15,00

PLANCHE XV

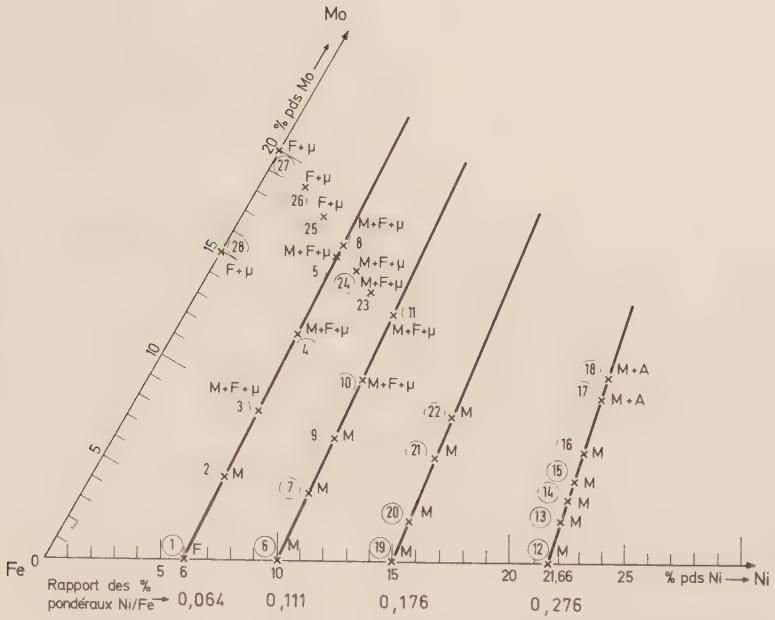


Figure 30 : Composition des alliages Fe Ni Co élaborés par frittage (représentation de Roozeboom).

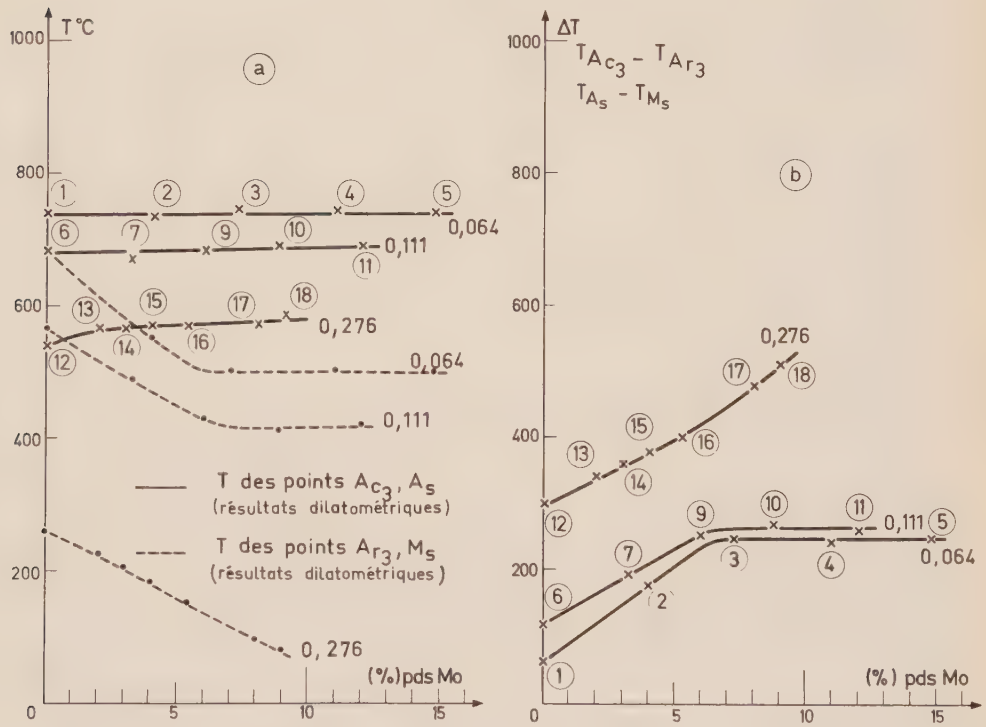


Figure 31 : a) Variation des températures des points A_{c3}, A_s et des points A_{r3} et M_s en fonction de la teneur croissante en Mo pour différentes valeurs du rapport Ni/Fe

b) Variation de l'hystérésis entre les points A_{c3}, A_{r3} et entre les points A_s et M_s en fonction de la teneur croissante en Mo pour différentes valeurs du rapport Ni/Fe.

F

F + μ

F + μ + M

F + M

M

F = ferrite, M = martensite)

Seuls les trois derniers domaines présentent un intérêt pour notre étude, en raison de la présence de la phase martensitique.

Les résultats suivants ont été observés, à partir des alliages ayant subi le traitement de frittage initial de 2 heures à 1400°C.

1°) Pour les alliages à rapport Ni/Fe des teneurs % en poids constant et à teneur en molybdène croissant, on note :

a) une très légère élévation des températures des points Ac_3 et de celles des points As.

b) une diminution importante des températures des points Ar_3 et de celles des points Ms.

c) une augmentation de l'hystérésis entre les températures de transformation Ac_3 et Ar_3 et entre celles des points As et Ms. Cette augmentation est d'autant plus grande, pour un pourcentage constant de molybdène, que le rapport Ni/Fe des teneurs en % est plus grand (fig. 31).

2°) Suivant leur teneur respective en Fe, Ni, Mo, les alliages subissent, lors d'un chauffage, une transformation c.c. ⟶ c.f.c. qui s'effectue en une ou deux étapes successives principales. Nous avons choisi les mêmes valeurs remarquables des rapports Ni/Fe que celles indiquées dans le cas des alliages Fe Ni Co.

II - 3 - 1 - 1 - Alliages ternaires Fe Ni Mo à rapport Ni/Fe = 0,064 et à % de molybdène croissant jusqu'à 14,75

a) la transformation c.c ⟶ c.f.c qui s'effectue en une seule étape dans le cas des alliages peu chargés en molybdène se dédouble nettement avec la teneur croissante en molybdène. La courbe dilatométrique présente en effet deux contractions successives dont la dernière est plus ou moins bien accusée (fig. 32a).

b) la transformation au refroidissement c.f.c ⟶ c.c s'effectue toujours en une seule étape.

c) l'évolution structurale observée par analyse thermomagnétométrique est différente de celle observée par analyse dilatométrique.

- Au cours du chauffage, l'analyse thermomagnétométrique montre en effet qu'à partir de 770°C, tous les alliages Fe Ni Mo considérés

PLANCHE XVI

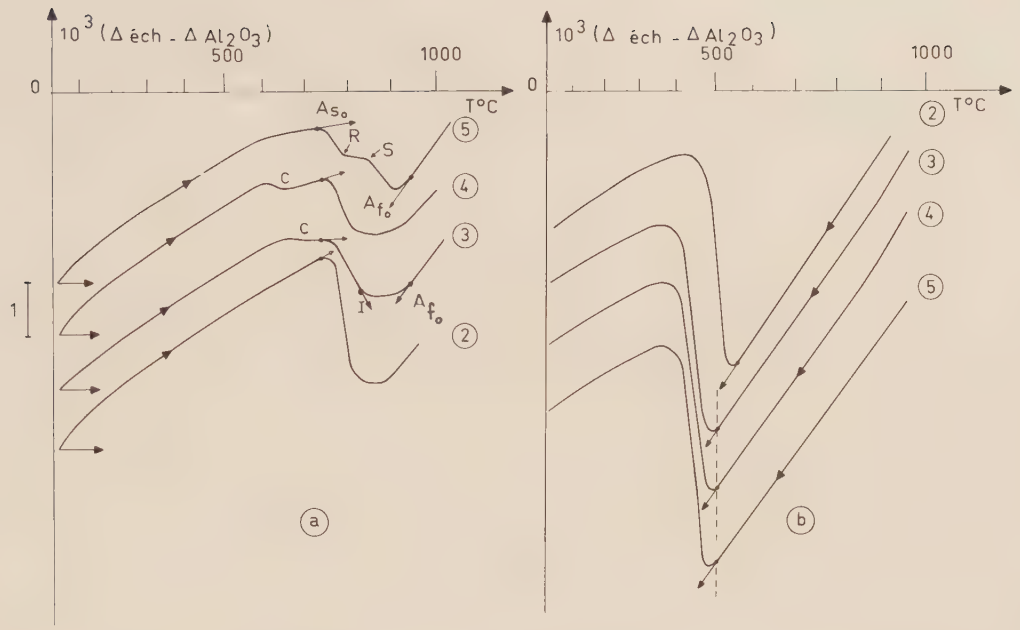


Figure 32 : Courbes dilatométriques (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène) des alliages Fe Ni Co dont le rapport Ni/Fe = 0,064

a) chauffe

b) refroidissement

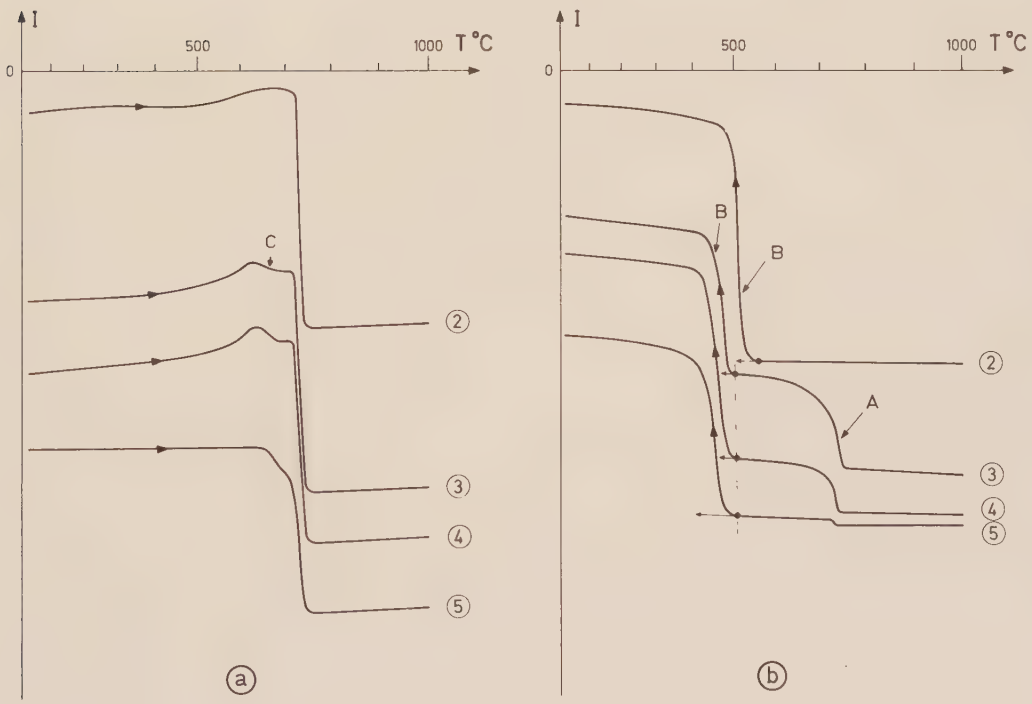


Figure 33 : Courbes thermomagnétométriques (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'air confiné) des alliages Fe Ni Mo dont le rapport Ni/Fe = 0,064

a) chauffe

b) refroidissement

sont dans l'état paramagnétique et la transformation structurale de la martensite en austénite qui continue de se produire à partir de 770°C dans l'état paramagnétique n'est plus observable par la méthode thermomagnétique utilisée qui ne peut apprécier que les variations de susceptibilité dans le domaine ferromagnétique et les transitions ferro magnétiques → paramagnétiques.

— Au cours du refroidissement, pour les alliages n° 3, 4 et 5 appartenant au domaine triphasé (F + μ + M), on observe deux augmentations de l'intensité d'aimantation notées A et B (d'amplitude différente suivant la proportion relative des phases F et M).

— la première augmentation A réversible correspond au point de Curie de la ferrite : F (paramagnétique) ⟶ F (ferromagnétique)

— la deuxième augmentation B non réversible traduit la transformation structurale : A (paramagnétique) ⟶ M (ferromagnétique)

d) Avant le début de la transformation c.c → c.f.c, la dilatométrie et la thermomagnétométrie révèlent une anomalie C (fig. 32 et 33). Parallèlement la microdureté Vickers - des échantillons portés à la vitesse de $300°C.h^{-1}$ dans le domaine de température correspondant à cette anomalie, puis refroidis à $450°C.h^{-1}$ jusqu'à 20°C - augmente. Les mesures de microdureté ont été effectuées dans la matrice constituée de martensite massive et de ferrite qui ne sont pas différenciées par examen métallographique. L'anomalie C a été attribuée à une précipitation à base de Mo dans la matrice.

e) Les structures micrographiques des échantillons n° 2,3 et 5, après frittage de 2 heures à 1400°C, sont illustrées respectivement par les figures 34 et 35 a:

- L'alliage n° 2 présente une structure entièrement martensitique massive.

- L'alliage n° 3 présente une structure martensitique massive ainsi que des précipités de phase μ.

- L'alliage n° 5 contient une grande quantité de phase μ se présentant sous forme de fins précipités très enchevêtrés au sein des grains (zones sombres). Le détail de ces zones est représenté fig.35 b. Les joints de grains sont soulignés par un liséré de phase μ, et une zone sensiblement appauvrie en précipités. Ce fait est en accord avec des observations antérieures indiquant que les précipités à base de molybdène se forment préférentiellement au sein des grains (53).

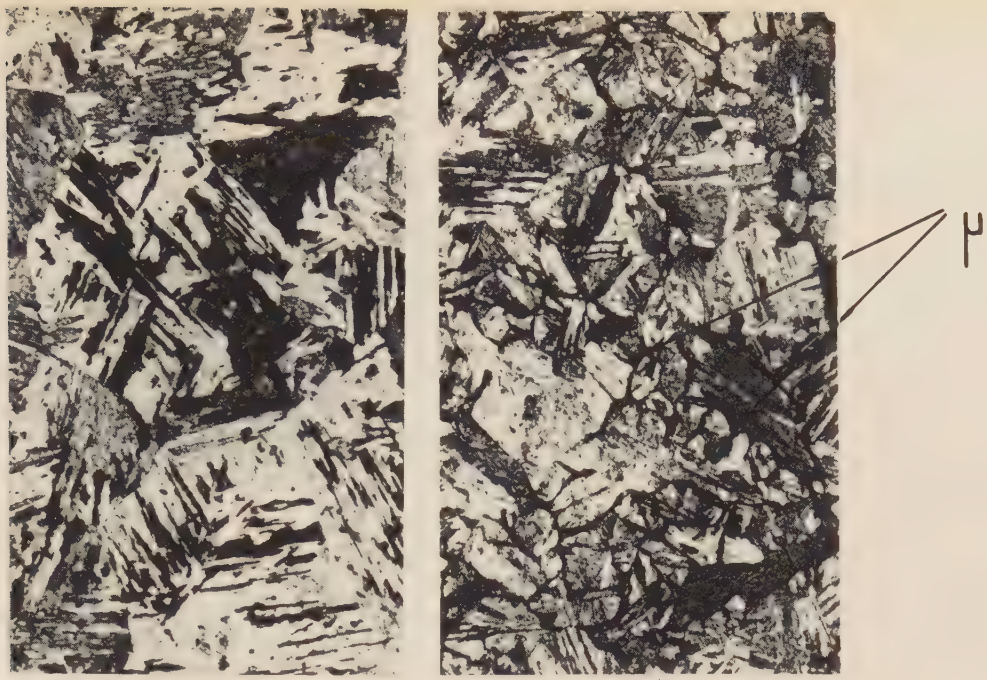


Figure 34 : Structures micrographiques obtenues à partir des alliages Fe Ni Mo ayant subi le traitement de frittage de base de 2 heures à 1400°C

a) n° 2 - 90,24 Fe - 5,76 Ni - 4,00 Mo (attaque au réactif de FRY)

b) n° 3 - 87,18 Fe - 5,57 Ni - 7,25 Mo "

x 105

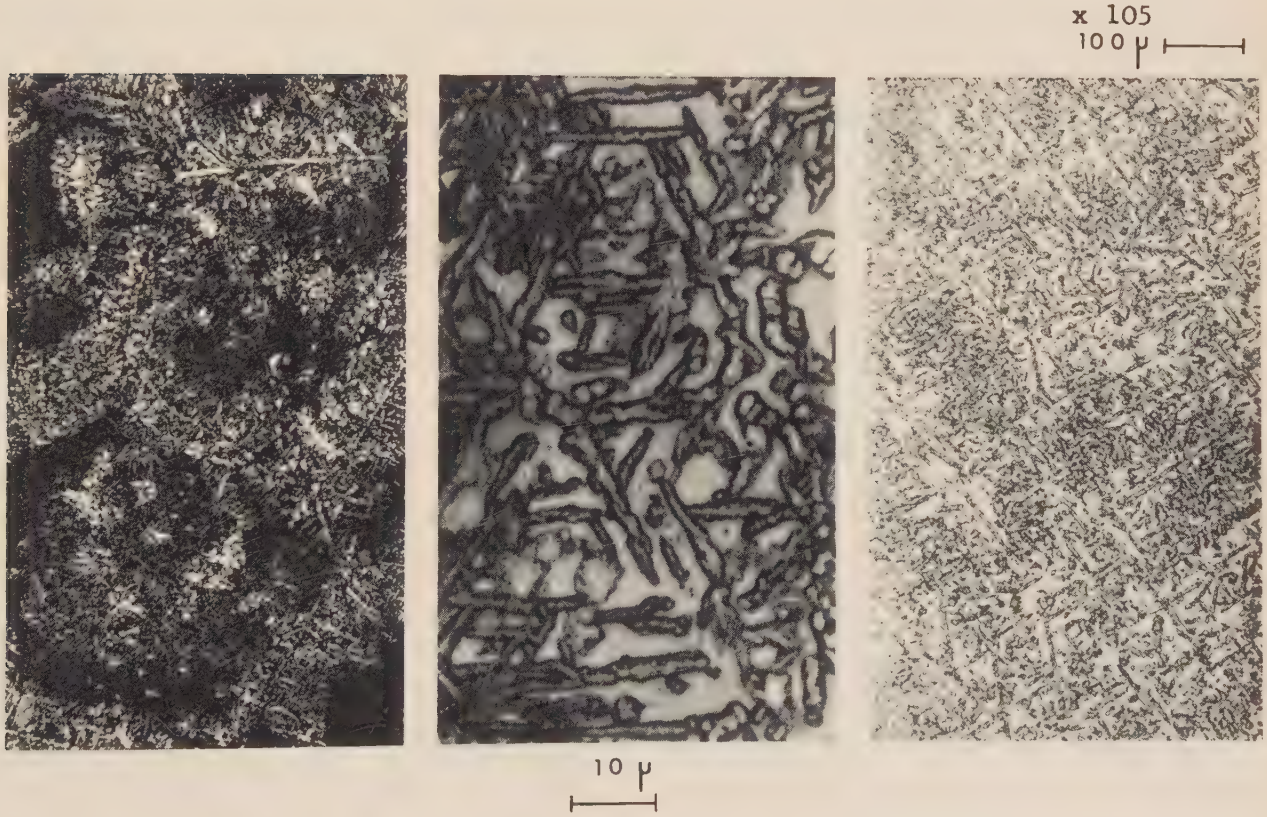


Figure 35 : Structures micrographiques obtenues à partir de l'alliage Fe Ni Mo

n° 5 : 80,14 Fe - 5,11 Ni - 14,75 Mo

a) après 2 heures de frittage à 1400°C - attaque au nital x 105

b) détail des zones sombres au centre des grains x 1050

c) après 5 heures de frittage à 1400°C - attaque au nital x 105

Après 5 heures de traitement à 1400°C, la structure de ces alliages chargés en molybdène devient plus homogène (fig. 35c).

L'examen métallographique, n'a pas permis de différencier la martensite "massive" de la ferrite ; l'existence de celle-ci dans l'échantillon étant uniquement identifiée par l'observation de son point de Curie lors de l'analyse thermomagnétométrique.

II - 3 - 1 - 2 - Alliages ternaires Fe Ni Mo à rapport Ni/Fe = 0,111 et à pourcentage pondéral de molybdène croissant jusqu'à 12

a) Pour ces alliages les courbes dilatométriques de la fig. 36 indiquent que la transformation c.c → c.f.c s'effectue en une ou deux étapes successives principales. L'amplitude de la deuxième contraction est toujours très peu importante.

b) La transformation c.f.c → c.c s'effectue toujours en une seule étape.

c) La proportion de ferrite présente dans les alliages triphasés est très faible par rapport à celle présente dans les alliages n° 3 et 4 dont le rapport Ni/Fe = 0,064. L'analyse thermomagnétométrique montre en effet que la transition de Curie de la ferrite s'effectue avec une faible amplitude (alliage n° 10, fig. 37) comparativement à celle observée fig. 33.

d) Avant d'atteindre la température du point As par analyses dilatométrique et thermomagnétométrique, on note la même anomalie C que pour les alliages à rapport Ni/Fe = 0,064, (anomalie associée à une précipitation de molybdène dans la matrice).

e) La structure micrographique des alliages considérés, est représentée à titre d'exemple (fig. 38) dans le cas des alliages triphasés n° 10 et 11. Après deux heures de frittage à 1400°C, les alliages ne présentent pas une structure très homogène. Nous rappelons que pour ces alliages chargés en molybdène, l'homogénéisation n'est atteinte que pour des traitements de 5 ou 6 heures à 1400°C.

II - 3 - 1 - 3 - Alliages ternaires Fe Ni Mo à rapport Ni/Fe = 0,276 à teneur en molybdène croissant jusqu'à 9 %

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution structurale présentée par ce type d'alliages, car l'échantillon 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo est caractérisé par des rapports Ni/Fe et Mo/Fe égaux à ceux de l'acier "Maraging" de référence.

a) A 20°C ces alliages présentent, soit une structure entièrement martensitique du type "massive", soit une structure biphasée (M + A). La figure 39 illustre la structure observée dans le cas de l'alliage n° 16, 74,15 Fe -

PLANCHE XVIII

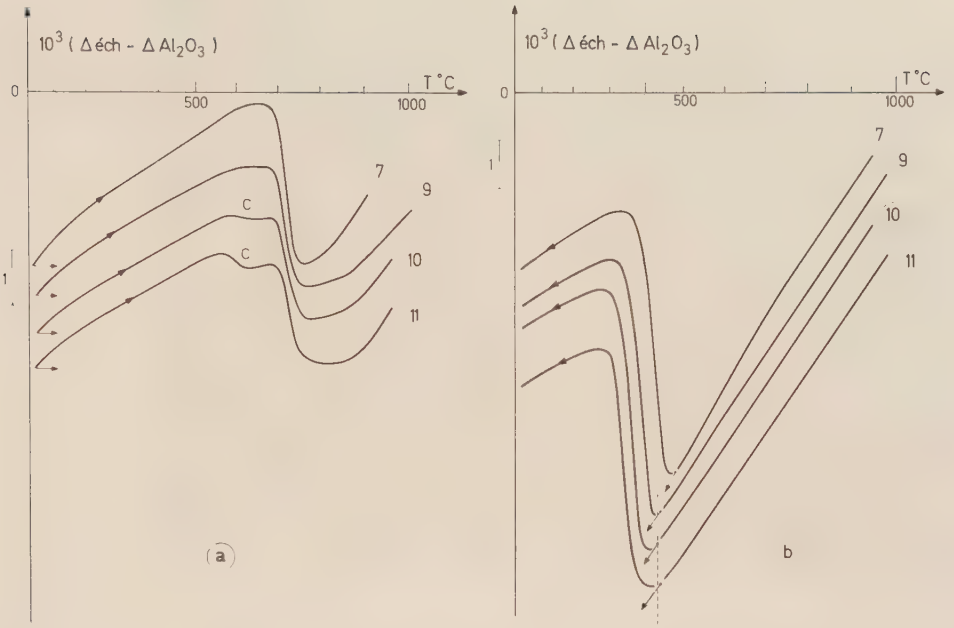


Figure 36 : Courbes dilatométriques obtenues (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'hydrogène) à partir des alliages Fe Ni Mo dont le rapport Ni/Fe = 0,111
a) chauffe
b) refroidissement

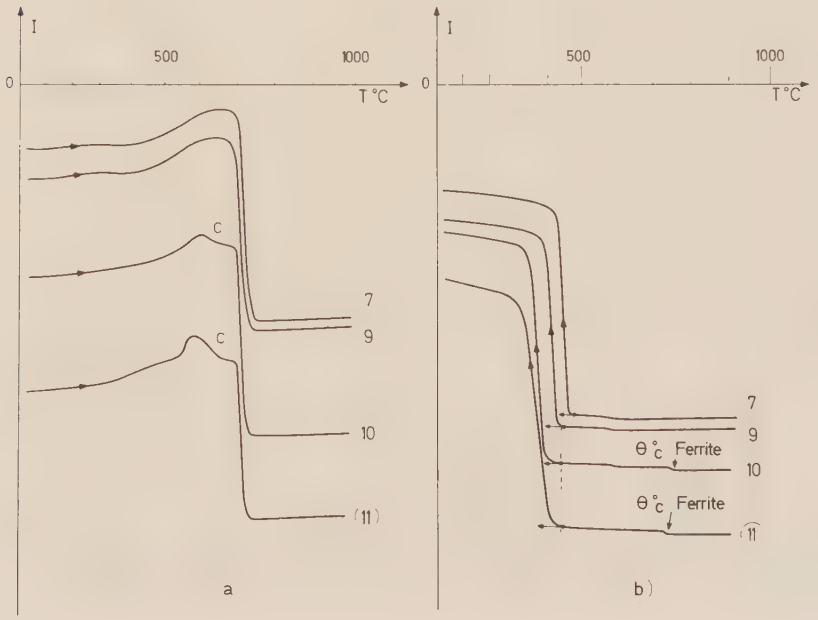


Figure 37 : Courbes thermomagnétométriques obtenues (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} sous atmosphère d'air confiné) à partir des alliages Fe Ni Mo dont le rapport Ni/Fe = 0,111
a) chauffe
b) refroidissement

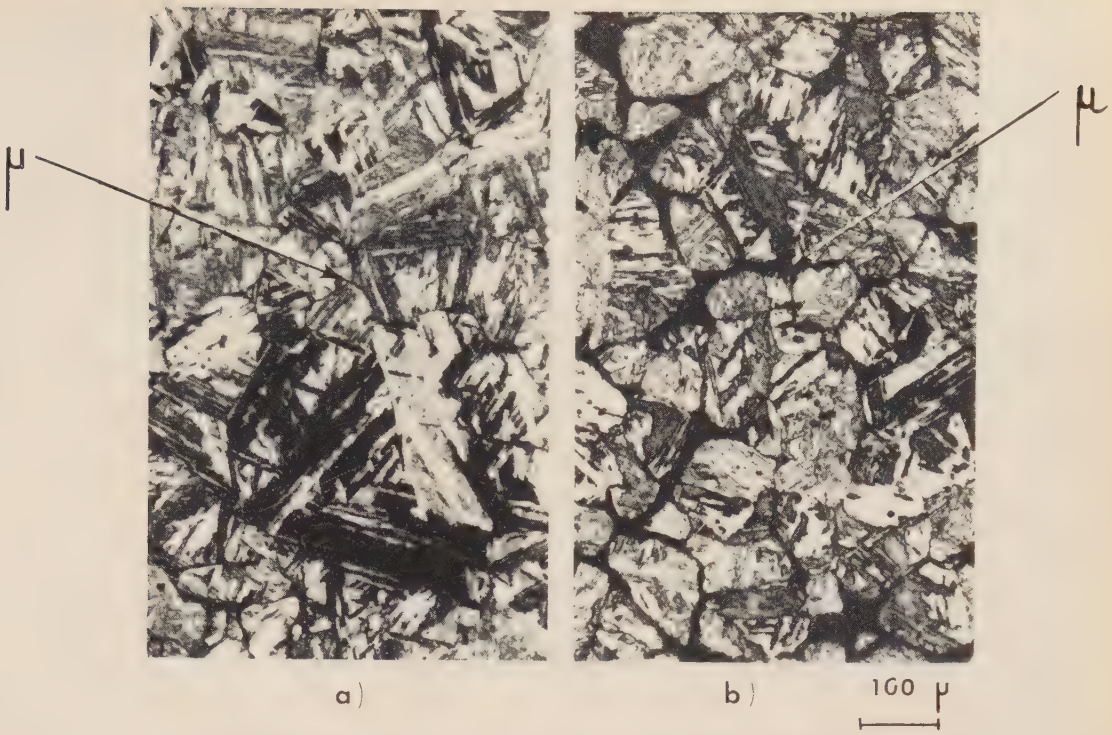


Figure 38 : Structures micrographiques des alliages Fe Ni Mo ayant subi le traitement de base de 2 heures à 1400°C
a) n° 10 - 32,12 Fe - 9,13 Ni - 8,75 Mo (attaque au réactif de FRY)
b) n° 11 - 79,20 Fe - 8,80 Ni - 12 Mo (")
x 105

Figure 39 : Structure micrographique de l'alliage n° 16 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo ayant subi le traitement de frittage de 2 heures à 1400°C, attaque au réactif de FRY
x 105

2o,49 Ni - 5,36 Mo.

b) La transformation M ⟶ A s'effectue en 2 étapes nettement distinctes si la teneur en molybdène est au mois égale à 4% pds (fig. 40a et 41a). En analyse thermique différentielle cette transformation dédoublée se traduit par deux pics endothermiques successifs ; le premier étant très marqué (fig. 40 b).

c) Sur les courbes d'analyse thermomagnétométrique des alliages n° 16 et 17, la diminution brutale de faible amplitude de l'intensité d'aimantation notée AD observée avant le point Af traduit le point de Curie d'une phase cubique centrée non encore transformée. Nous reviendrons sur ce point lors de l'interprétation de la transformation M ⟶ A, chapitre III, paragraphe III - 4 - 3.

e) Avant d'aborder la première étape de la transformation M⟶A, on remarque en analyse thermique différentielle un pic endothermique dont l'amplitude augmente avec la teneur croissante en molybdène. Parallèlement, la dureté des échantillons, chauffés dans le domaine de température pour lequel se développe le pic, augmente. Par exemple, pour l'alliage n° 16, la microdureté Vickers qui après le traitement de frittage de 2 h à 1400°C est de 268 hbar passe à 320 hbar après revenu de cet échantillon jusqu'à 490°C. Ces faits traduisent la formation de précipités durcissants justifiant l'intérêt du traitement des "Maraging". Par contre, la précipitation n'est pas révelée par l'analyse dilatométrique lors d'un cycle anisotherme à 300°C.heure^{-1}.

II - 4 - INFLUENCE DE L'ADDITION CROISSANTE DE COBALT SUR L'EVOLUTION STRUCTURALE D'ALLIAGES TERNAIRES Fe Ni Mo

Après avoir étudié séparément l'influence de l'addition de Co et de Mo sur les transformations structurales des alliages binaires Fe - Ni, il était intéressant de préciser l'influence simultanée de ces deux éléments. Notre étude a été limitée au cas de l'addition de Co à des alliages Fe Ni Mo dont le rapport Ni/Fe et Mo/Fe restent égaux à ceux de ces constituants dans l'acier "Maraging" de référence.

Avec la teneur croissante en cobalt on observe (fig. 42) que :

a) les températures des points As et Ms s'élèvent conjointement,

b) la transformation M⟶A s'effectue comme dans le cas de l'alliage ternaire Fe Ni Mo en deux étapes successives principales

. en dilatométrie, l'amplitude de la contraction associée à la première étape ne change pratiquement pas, parallèlement en analyse thermique différentielle, l'amplitude du pic endothermique traduisant cette première étape n'évolue pas.

. par contre , la deuxième étape de la transformation, qui

PLANCHE XX

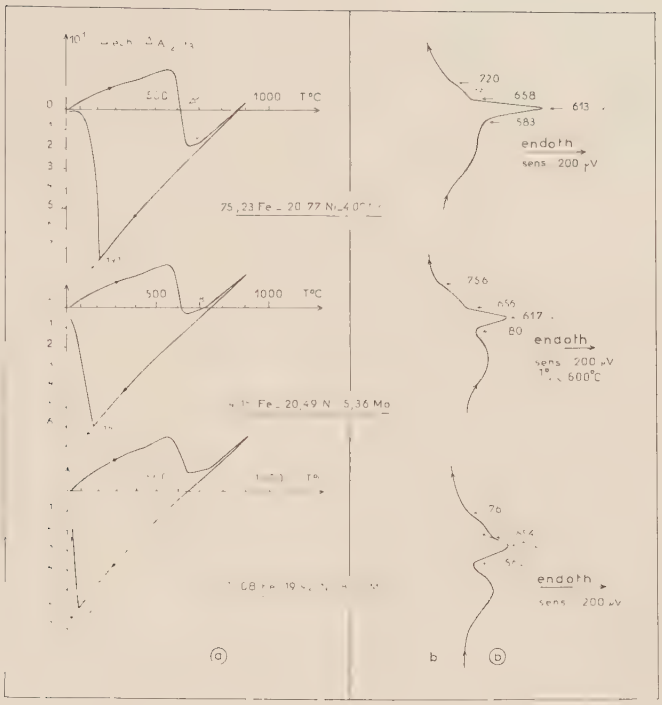


Figure 40 ; Evolution structurale des alliages Fe Ni Mo n° 15, 16 et 17, suivie à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1}
a) par dilatométrie
b) par analyse thermique différentielle

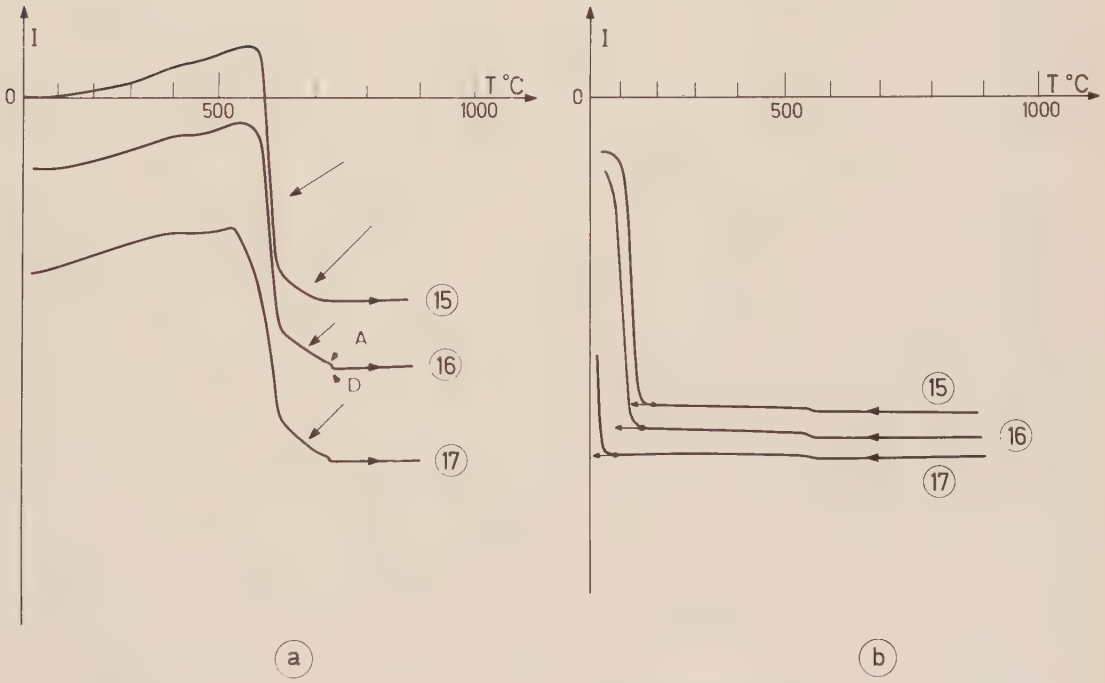


Figure 41 : Courbes thermomagnétométriques obtenues (à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} , sous atmosphère d'air confiné) à partir des alliages Fe Ni Mo dont le rapport Ni/Fe = 0,276

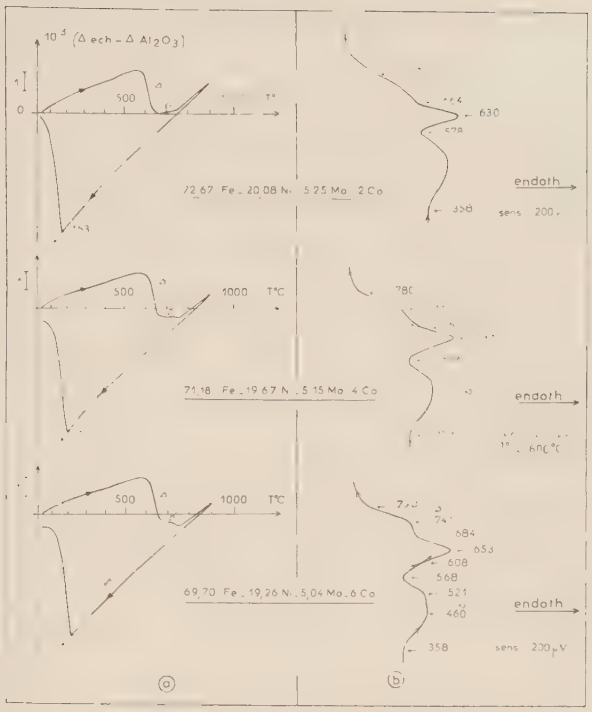


Figure 42 : Evolution structurale d'alliages quaternaires Fe Ni Mo suivie à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1} :

a) par dilatométrie
b) par analyse thermique différentielle

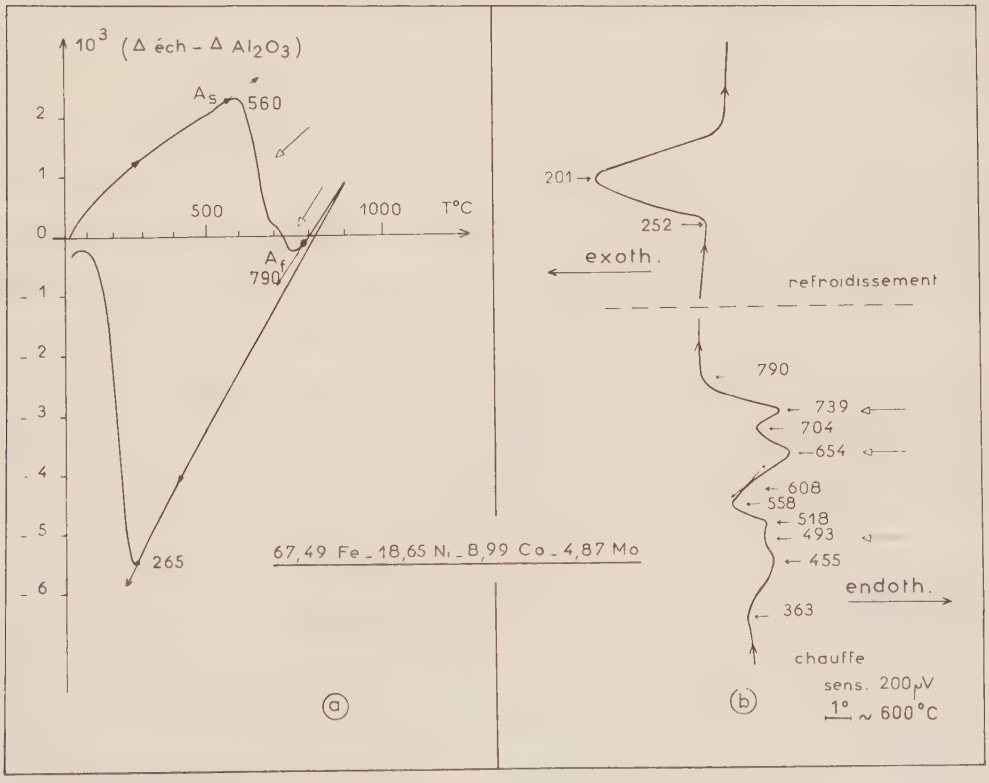


Figure 43 : Evolution structurale de l'acier "Maraging" élaboré par frittage suivie à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1}

a) par dilatométrie
b) par analyse thermique différentielle

se traduit en dilatométrie, seulement dans le cas des alliages ternaires Fe Ni Mo par un changement de pente de la courbe (fig. 40a), évolue -dans le cas des alliages quaternaires- vers une contraction de plus en plus accusée (fig. 42a). De même en analyse thermique différentielle, le 2ème pic signalé dans le cas de l'alliage ternaire devient de plus en plus net (fig. 42b).

c) Le pic endothermique traduisant la précipitation dans le cas de l'alliage ternaire, évolue vers un pic dédoublé dans le cas des alliages quaternaires. Précisons que cette précipitation qui a lieu lors d'un revenu à 300°C. h^{-1}, n'est pas décelée en microscopie électronique sur lames minces, ni dans le cas des alliages ternaires ni dans celui des alliages quaternaires.

d) Nous avons comparé dans les figures 43 et 44, les évolutions structurales observées respectivement lors d'un revenu à 300°C.h^{-1}, dans le cas de l'alliage quaternaire élaboré par frittage, contenant en pourcentages pondéraux :

Fe	Ni	Co	Mo
64,79	18,65	8,99	4,87

et dans celui de l'acier "Maraging" massif de référence ayant même composition. Cette comparaison montre les faits suivants :

α) L'alliage industriel est le siège d'une évolution en plusieurs étapes qui se traduit :

-en dilatométrie, comme des études antérieures l'ont montrée (9, 10) par trois contractions successives d'amplitude inégale

- en analyse thermique différentielle, par trois pics endothermiques successifs d'importance inégale.

On remarque que la première étape de l'évolution structurale observée par dilatométrie s'effectue à une température supérieure à celle de la première étape observée par analyse thermique différentielle. Ce fait traduit le développement de 2 phénomènes différents :

- la 1ère étape observée par dilatométrie, traduit la coalescence des précipités et le début de la formation d'austénite de réversion

- la 1ère étape observée en A.T.D. traduit la formation de ces précipités

β) Dans le cas de l'alliage quaternaire synthétique élaboré par frittage, la 1ère étape dilatométrique n'a jamais été nettement observée. La 1ère étape suivie par A.T.D est mieux dédoublée que dans le cas de l'alliage industriel. Pour cet alliage contenant un plus grand nombre d'éléments d'addition que l'alliage quaternaire élaboré par frittage (entre autres du titane et de l'aluminium) les divers stades de la précipitation interfèrent ce qui

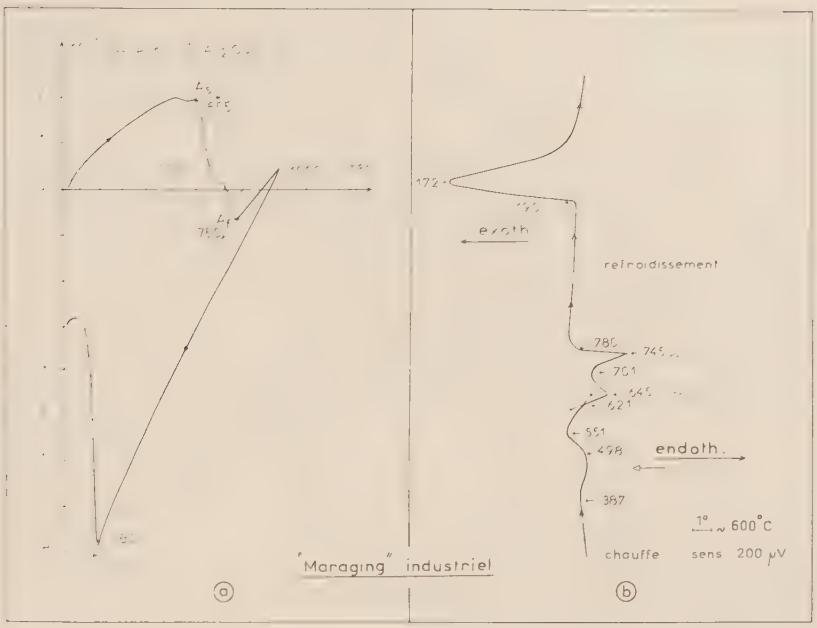


Figure 44 : Evolution structurale de l'acier "Maraging" commercial suivie à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1}

a) par dilatométrie
b) par analyse thermique différentielle

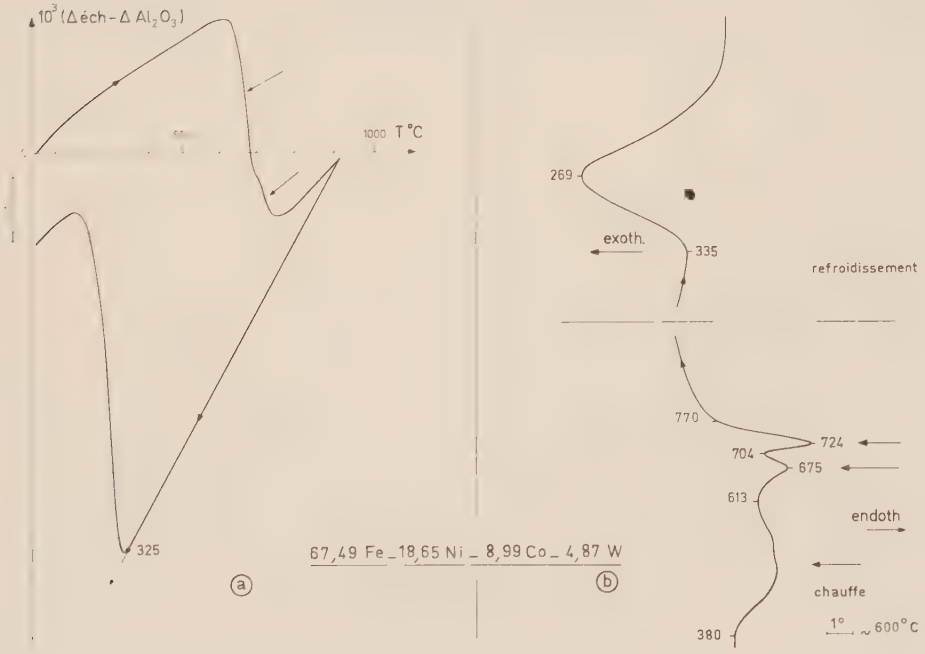


Figure 45 : Evolution structurale de l'acier "Maraging" contenant du tungstène élaboré par frittage suivie, à la vitesse de chauffe et de refroidissement de 300°C h^{-1}

a) par dilatométrie
b) par analyse thermique différentielle

entraîne le développement d'un pic endothermique unique étalé.

II - 5 - INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU W AU Mo

Nous avons montré que la substitution du W au Mo (ces éléments appartenant tous deux au sous-groupe VI A) conduit à l'observation d'une évolution structurale analogue dans le cas des alliages à base Fe Ni et Fe Ni Co. Comme le molybdène, le tungstène :

- diminue la température du point Ms
- modifie peu la température du point As
- produit une transformation M⟶ A en une ou plusieurs étapes successives suivant les teneurs relatives en Fe Ni W ou Fe Ni Co W. L'évolution structurale observée par dilatométrie et analyse thermique différentielle est représentée à titre d'exemple dans la figure 45 pour l'alliage quaternaire contenant en % pondéraux :

64,79 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,37 W

On observe en analyse thermique différentielle une évolution de la martensite en austénite en trois étapes successives. La première étape débutant à 380°C et se terminant vers 600°C traduit la formation de zones dans la martensite

CHAPITRE III - ETUDE DILATOMETRIQUE ET THERMOMAGNETIQUE DES MECANISMES DE TRANSFORMATION MARTENSITE ⟶ AUSTENITE DES ALLIAGES Fe-Ni, Fe-Ni-Co, Fe-Ni-Mo ET Fe-Ni-Co-Mo

Pour les différents alliages binaires, ternaires et quaternaires considérés, nous avons cherché à préciser le processus mis en jeu lors de chacune des étapes de la transformation martensite ⟶ austénite au cours de la réversion.

- Pour cela, différents échantillons ont été portés à la vitesse de $300°C.h^{-1}$ à différentes températures du domaine dans lequel s'effectue la transformation austénitique ; ils ont ensuite été refroidis à la vitesse moyenne de $450°C.h^{-1}$ jusqu'à la température ambiante. Les échantillons ont ensuite subi un réchauffage jusqu'à 900-1000°C (également à $300°C.h^{-1}$) afin de préciser l'incidence d'une transformation martensitique incomplète sur la transformation austénitique ultérieure (54).

- Pour confirmer les interprétations proposées, le comportement de certains de ces alliages a également été étudié lors de cycles thermiques répétés(dont la température maximale atteinte était située dans le domaine de transformation austénitique). Les cyclages ont été effectués aux vitesses de chauffe de $300°C.h^{-1}$ et de refroidissement de $450°C.h^{-1}$(55).

III - 1 - Notations employées

Nous appelerons respectivement :

1) M phase martensitique c.c.
   γ phase austénitique c.f.c.
2) p appauvrie en éléments d'addition
   R enrichie "
   n numéro du cycle
   l'indice 0 correspond à la 1ère chauffe et 0' au refroidissement après homogénéisation en phase γ (à température notablement supérieure à celle du point A_{f0})
3) les températures des points A_s et M_s ont été repérées par les points où les courbes de chauffe et de refroidissement présentent un changement de pente significatif.

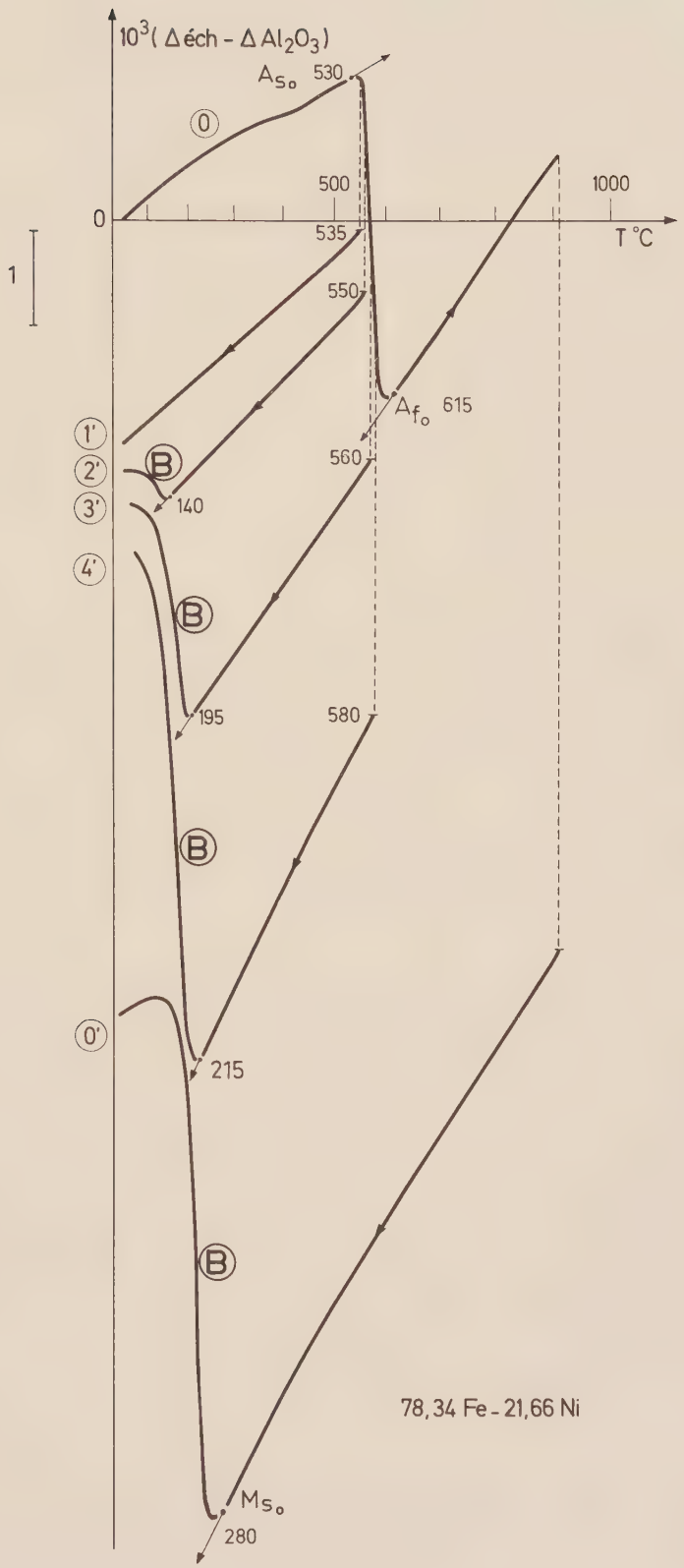


FIGURE 46. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni au cours des refroidissements (à 450°C.h^{-1}) à partir de différentes températures situées dans le domaine de transformation austénitique.

III - 2 - Résultats expérimentaux

III-2-1- Cas d'une réversion arrêtée à une température se situant dans le domaine de température où s'effectue la première étape de la transformation austénitique (cette étape étant d'ailleurs unique pour l'alliage binaire 78,34 Fe-21,66 Ni)

L'examen radiocristallographique effectué à 20°C sur des échantillons d'alliages binaires, ternaires et quaternaires ayant subi les traitements de revenu anisothermes interrompus à des températures s'échelonnant dans le domaine de la première étape de la transformation $M \longrightarrow \gamma$ révèle la coexistence de 2 phases : l'une de symétrie cubique centrée, l'autre de symétrie cubique à faces centrées ; de ce fait, il résulte qu'au moins une fraction de l'austénite, formée dans la transformation $M \longrightarrow \gamma$, est stabilisée à la température ambiante.

III-2-1-1- Alliage binaire 78,34 Fe - 21,66 Ni

L'analyse dilatométrique effectuée sur cet alliage, fig. 46, montre -au cours du refroidissement- deux évolutions distinctes, suivant la valeur de la température maximale T_R atteinte lors du chauffage antérieur dans le domaine de transformation :

- lorsque cette température T_R est de peu supérieure à celle du point A_{s_O} (530°C), la courbe de refroidissement ne présente pas d'anomalie (courbe 1'),

- pour des températures T_R nettement supérieures à celle du point A_{s_O}, une transformation notée B est observée, qui se traduit par une dilatation, L'amplitude de cette transformation et sa température d'apparition augmentent (tout en restant toutefois toujours inférieure à celle du point M_{s_O} = 280°C) avec la température T_R croissante du revenu.

L'analyse thermomagnétométrique met en évidence, au cours de la transformation B, une augmentation irréversible de l'intensité d'aimantation qui traduit l'évolution structurale de l'austénite paramagnétique -formée au cours de la réversion entre les points A_{s_O} et T_R- en martensite ferromagnétique.

III-2-1-2- Alliage ternaire 66,6 Fe - 18,4 Ni - 15,0 Co

L'allure des courbes dilatométriques obtenues à partir de cet alliage est comme dans le cas de l'alliage 78,34 Fe-21,66 Ni, intimement liée au cours du refroidissement, à la température maximale T_R atteinte

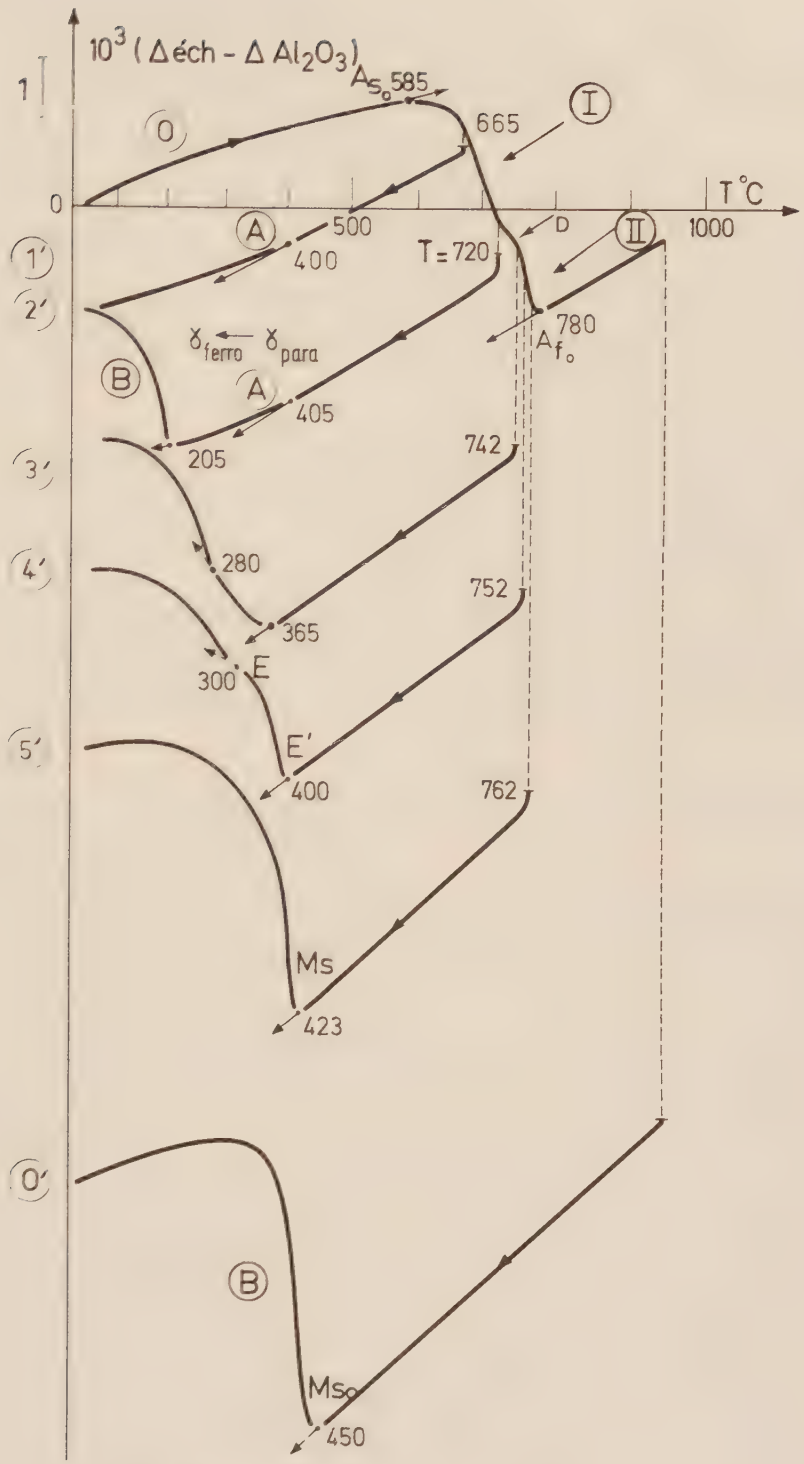


FIGURE 47. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni Co au cours des refroidissements (à 450°C.h^{-1}) à partir de différentes températures situées dans le domaine de transformation austénitique.

lors du chauffage préalable dans le premier domaine (I) de la transformation austénitique. On observe :

a) soit uniquement un faible changement de pente, (noté A sur la figure 47 courbe 1'), correspondant à une diminution du coefficient de dilatation,

b) soit l'anomalie A précédente, a laquelle succède une expansion, notée B, dont l'amplitude et la température d'apparition augmentent (cette dernière restant toujours inférieure à celle du point M_{s_0} = 450°C) avec la température de réversion T_R.

L'anomalie A étudiée par analyse thermomagnétométrique (fig. 48) correspond toujours à une augmentation de l'intensité d'aimantation I ; cette variation de I se caractérise par deux propriétés :

- elle est réversible (courbe de réchauffage 1", fig. 49) traduisant ainsi la transition de Curie de l'austénite paramagnétique formée au chauffage dans le domaine de la 1ère étape (I) de la transformation austénitique,

- elle est étalée sur un domaine de température important (pouvant atteindre au maximum 300°C).

Quand les deux anomalies A et B sont successivement observées, deux types de variation de l'intensité d'aimantation I peuvent être obtenus pour la transformation B :

- soit une diminution de I. L'analyse de la courbe 2' (fig. 48) montre en effet qu'en dessous de 430°C, l'austénite paramagnétique formée dans la 1ère étape (I) entre les points A_{s_0} et 710°C, se transforme jusqu'à 155°C environ en austénite ferromagnétique, puis vers 100°C en martensite ferromagnétique. La transformation martensitique s'accompagne d'une diminution de l'aimantation. Nous retrouvons ainsi le même phénomène que celui mis en évidence lors de l'évolution structurale de l'austénite ferromagnétique en martensite ferromagnétique (paragraphe II-2-1-3),

- soit une augmentation de I. La courbe 3' (fig. 48) montre, en dessous de 440°C, une première augmentation de I traduisant la transition magnétique d'une partie de l'austénite paramagnétique (formée entre le point A_{s_0} = 585 et 720°C) en austénite ferromagnétique ; puis, vers 205°C, une deuxième augmentation de I -plus brutale que la précédente- correspondant à la transformation structurale de l'austénite restante paramagnétique en martensite ferromagnétique. Cette évolution complexe sera expliquée ultérieurement (paragraphe III-4-2).

PLANCHE XXV

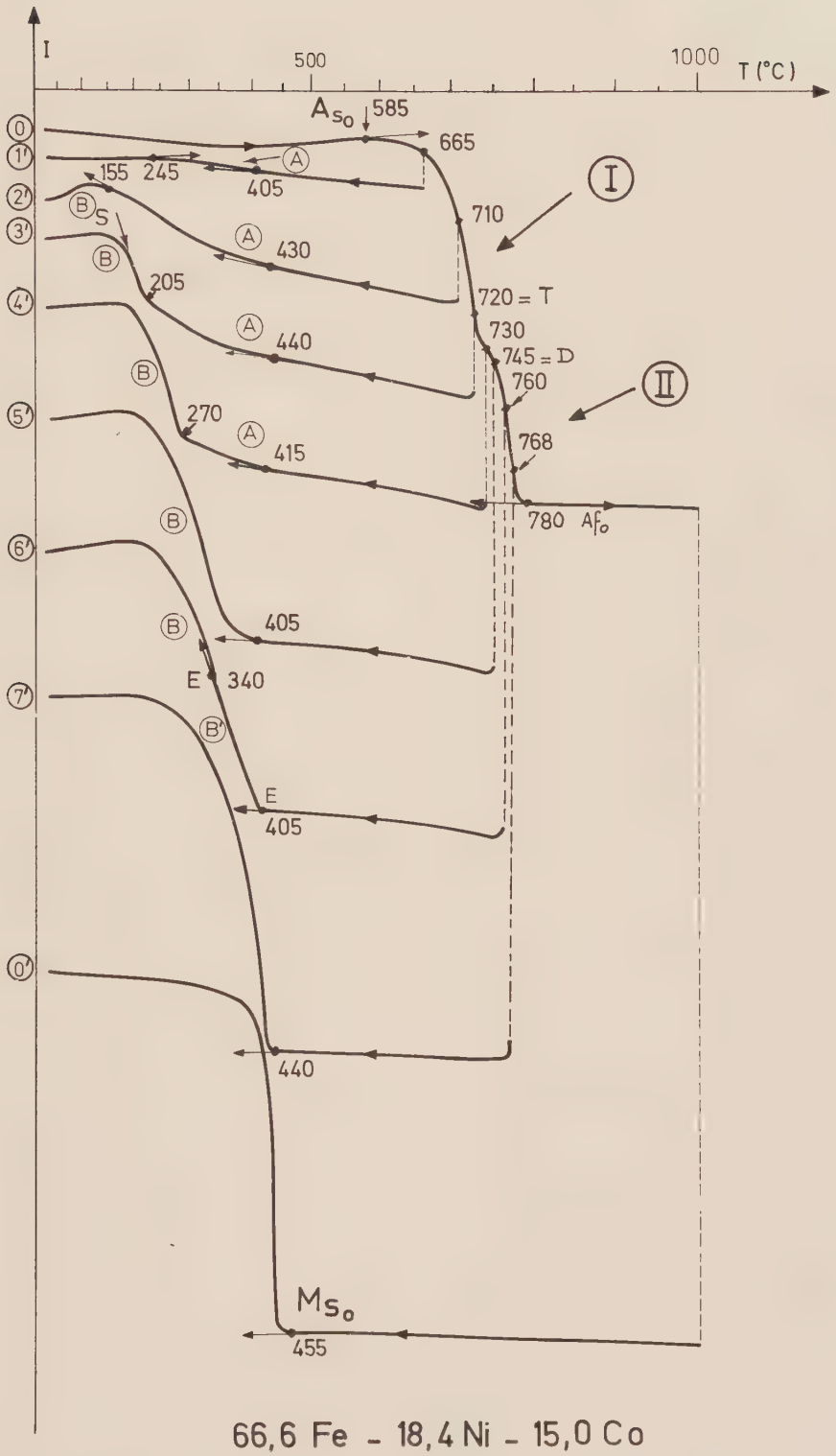


FIGURE 48. Courbes thermomagnétométriques de l'alliage Fe Ni Co au cours des refroidissements (à 600°C.h^{-I}) à partir de différentes températures situées dans le domaine de transformation austénitique.

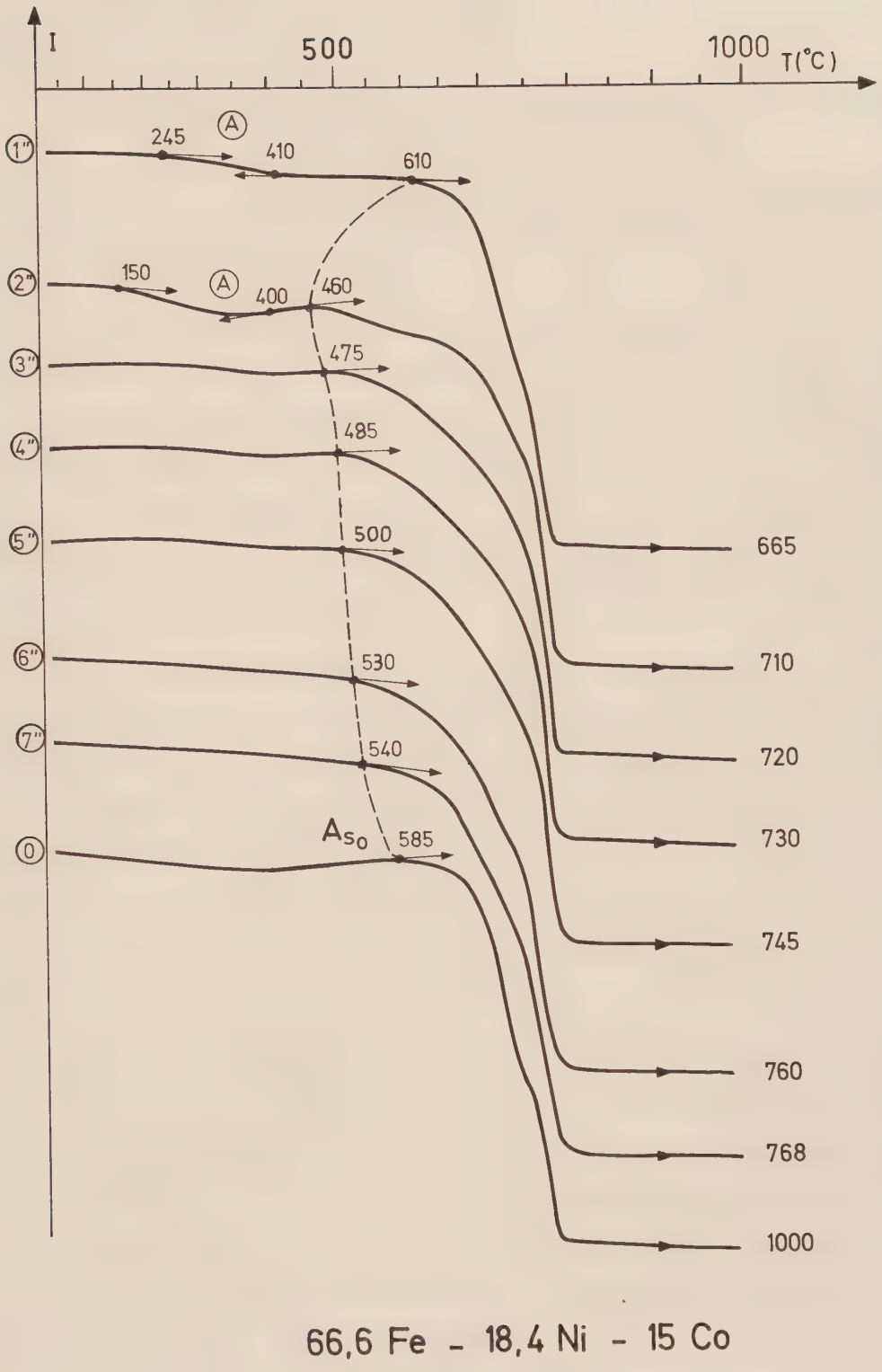


FIGURE 49. Courbes thermomagnétométriques de l'alliage Fe Ni Co lors des réchauffages entre 20 et 1000°C à 300°C.h^{-1}, succédant aux refroidissements représentés dans la figure 48.

On remarquera que l'apparition de la transition magnétique austénite paramagnétique ⟶ austénite ferromagnétique se situe toujours à 420 ± 20 °C la détermination de cette température étant obtenue en menant la tangente à la courbe I = f (T°C).

III-2-1-3- Alliage ternaire 74,15 Fe-20,49 Ni-5,36 Mo et quaternaire 67,49 Fe-18,65 Ni-8,99 Co-4,87 Mo

Au cours du refroidissement de ces 2 alliages succédant à une chauffe dans le domaine de la 1ère étape (I) de la transformation austénitique, l'analyse dilatométrique montre :

a) - soit uniquement un faible changement de pente, noté A de la courbe (fig. 51, courbe 1'). De l'analyse thermomagnétométrique, on déduit que la température de la transition A paramagnétique ⟶ ferromagnétique de l'austénite diminue légèrement lorsque la température de revenu T_R croît dans la 1ère étape (I) (fig. 52, courbes 1', 2'). La transformation magnétique de l'austénite est étalée sur un domaine de température de quelques centaines de degrés et n'est pas terminée à 20°C (courbes 1', 2', 3', fig. 52),

b) -soit, pour des températures situées à la fin de la 1ère étape (ou entre les deux étapes de la transformation austénitique), la succession de l'anomalie A et de la dilatation B . L'amplitude de cette dilatation et sa température d'apparition évoluent en fonction de la température de réversion T_R comme dans le cas des alliages binaire Fe-Ni et Fe-Ni-Co (fig. 51, courbe 3'). Sur cette courbe (qui correspond à une température de réversion située entre les deux étapes de la transformation austénitique), l'anomalie A se manifeste par un très faible changement de pente vers 230-240°C. Par contre, cette anomalie est très bien mise en évidence par analyse thermomagnétométrique (fig. 52, courbe 4'). L'analyse de cette courbe montre qu'en dessous de 245°C, une partie de l'austénite paramagnétique -formée entre 560 et 700°C- se transforme en austénite ferromagnétique. Vers 150°C, point S, l'austénite paramagnétique restante subit l'évolution structurale en martensite ferromagnétique. La courbe de réchauffage 4" (fig. 52 b) permet de retrouver le point de Curie de l'austénite ferromagnétique non transformée en martensite ferromagnétique entre les repères S et R. De plus, elle montre à partir du point noté $A_{s_{R_1R_1R_2}} = 500°C$ (inférieur au point A_{s_0}, voir schéma 98 paragraphe III-5-2), la transformation en austénite de la martensite ferromagnétique -formée précédemment entre les repères R et S. A partir du point C, la martensite ferromagnétique non transformée lors du revenu arrêté à 700°C, se transforme alors en

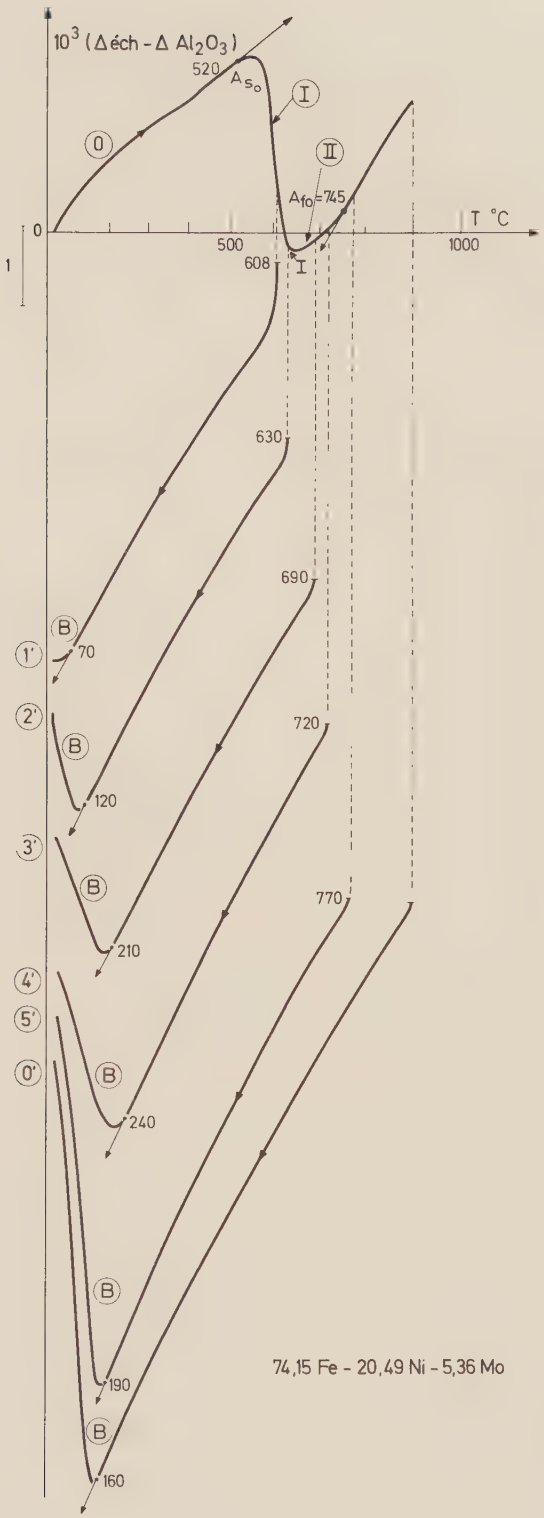


FIGURE 50. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni Mo au cours de refroidissements (à 450°C.h^{-1}) à partir de différentes températures situées dans le domaine de transformation austénitique.

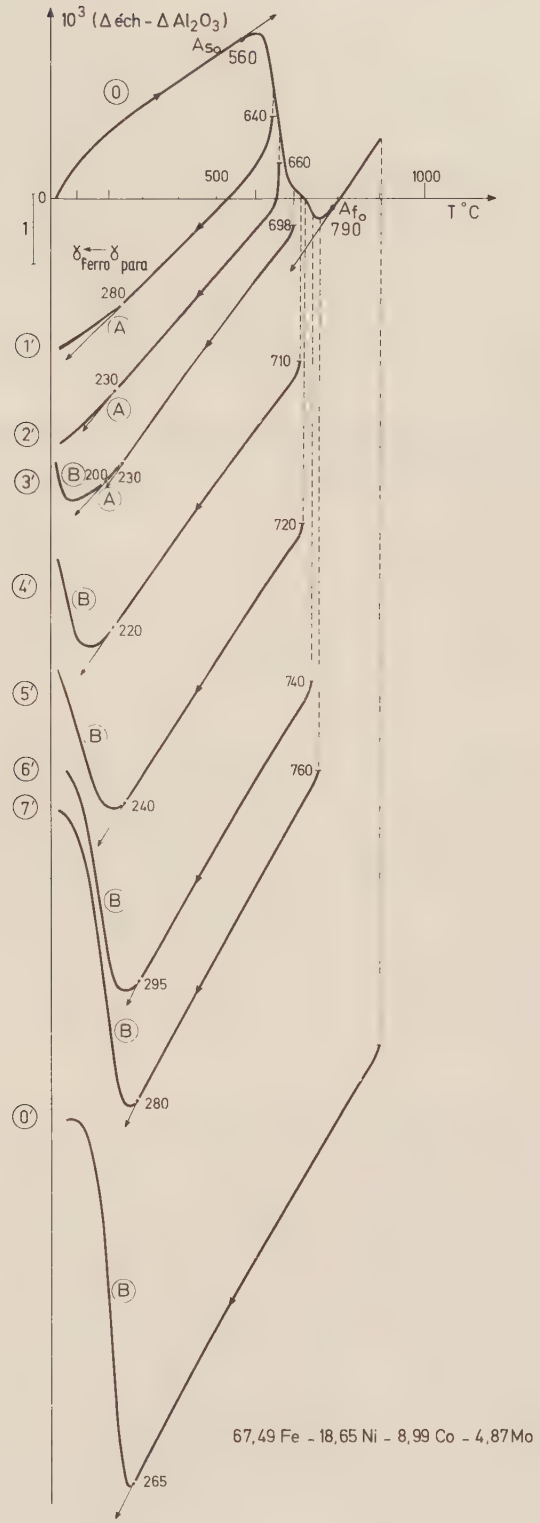


FIGURE 5I. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni Co Mo au cours des refroidissements (à 450°C.h^{-1}) à partir de différentes températures situées dans le domaine de transformation austénitique.

austénite paramagnétique;

Il faut souligner que l'analyse thermomagnétométrique limitée au refroidissement à une température égale à 20°C (en raison de l'absence d'un dispositif cryostatique), montre que la transformation martensitique des alliages Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co-Mo s'accompagne toujours d'une augmentation de l'intensité d'aimantation. Cela signifie que seule l'austénite paramagnétique subit la transformation martensitique, l'austénite ferromagnétique devant se transformer en martensite ferromagnétique en-dessous de 20°C.

III-2-2- Cas des réversions effectuées dans le domaine de températures correspondant à la 2e étape de la transformation austénitique

Nous distinguerons les cas respectifs des alliages Fe-Ni-Co et des alliages Fe-Ni-Mo ou Fe-Ni-Co-Mo en raison de leur comportement très différent au cours de la 2e étape de la transformation austénitique.

III-2-2-1- Alliage ternaire 66,6 Fe-18,4 Ni-15,0 Co

- Lors du refroidissement consécutif à des chauffes arrêtées dans cette 2e étape, soit (II) , l'analyse dilatométrique (fig. 47, courbes 3' et 4') montre deux expansions plus ou moins bien résolues, débutant respectivement aux points E' et E. Les températures de ces points se rapprochent de celle du point M_{s_0} (tout en lui restant inférieures), lorsque la valeur de la température de réversion augmente dans la 2e étape de la transformation austénitique.

Ces deux expansions sont nettement résolues pour des chauffes arrêtées au milieu de la 2e étape (II) , par exemple à 752°C.

- Par analyse thermomagnétométrique, nous avons montré que les deux transformations débutant respectivement aux points E' et E sont irréversibles ; par suite, elles correspondent à deux transformations martensitiques distinctes (fig. 53 a, b). La figure a est relative à un échantillon chauffé à 300°C.h^{-1} depuis 20°C jusqu'au point U, puis refroidi à 600°C.h^{-1} jusqu'au point V. Lors de ce refroidissement, apparaît une transformation débutant au point E' ($<$ au point M_{s_0}). Un réchauffage à 300°C.h^{-1} à partir du point V conduit à l'observation d'une courbe non superposable à la courbe UV. A partir de 550°C, on remarque une transformation irréversible correspondant à la transformation de la martensite formée à partir du point E' en austénite. La courbe b correspond à un échantillon chauffé à 300°C.h^{-1} depuis 20°C jusqu'au point W, puis refroidi à 600°C.h^{-1} jusqu'au point X. Lors de ce refroidissement, on observe deux transformations débutant

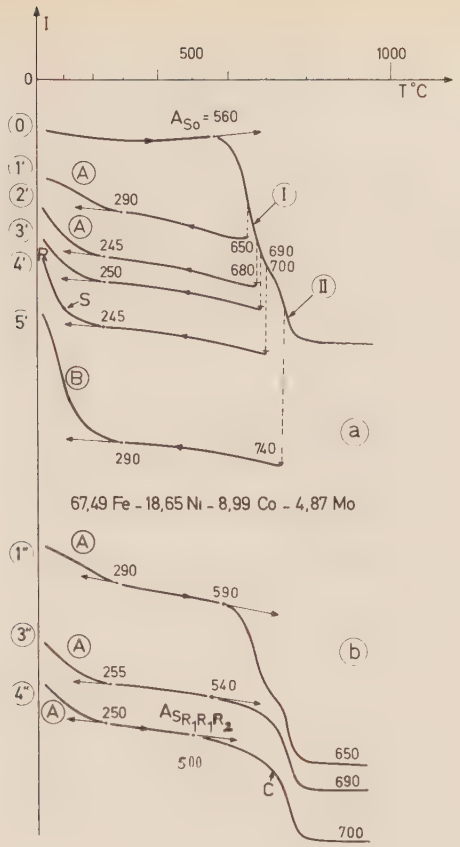


FIGURE 52. Courbes thermomagnétométriques de l'alliage Fe Ni Co Mo
a) au cours de refroidissements à 600°C.h^{-1} à partir de différentes températures du domaine de transformation austénitique.
b) au cours des rechauffages à 300°C.h^{-1}.

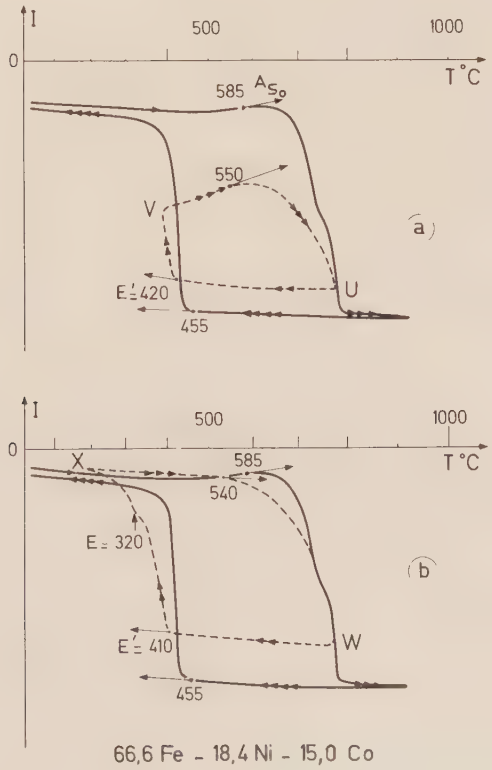


FIGURE 53. Courbes thermomagnétométriques de l'alliage Fe Ni Co montrant que les transformations débutant aux points E' et E sont martensitiques.

respectivement aux points E' et E (tous deux < au point M_{s_0}). Un réchauffage à 300°C.h^{-1} à partir du point X conduit à une courbe non superposable à la courbe WX. A partir de 540°C, apparaît une transformation irréversible associée à la transformation en austénite de la martensite formée entre les points E' et X.

III-2-2-2- Alliages ternaires Fe-Ni-Mo

Nous avons observé -lors d'un chauffage jusqu'à 900-1000°C effectué à la vitesse de 300°C.h^{-1}- que les alliages ternaires Fe-Ni-Mo présentent une transformation austénitique se traduisant par 2 contractions repérées par les lettres A_{s_0} - R - S - A_{f_0}, A_{s_0} - I - A_{f_0} (chapitre II - fig. 32) ; l'amplitude de la 2e contraction S - A_{f_0}, I - A_{f_0} est plus ou moins importante suivant la teneur des alliages en fer, nickel et molybdène.

Nous distinguerons donc deux cas :

a) - lorsque la 2e contraction est peu accusée :

Pour l'alliage 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo (fig. 50), on note, lors des refroidissements consécutifs à des chauffes arrêtées dans la 2e contraction à des températures T_R, une expansion unique notée B , que nous avons associée -d'après les essais thermomagnétométriques- à la transformation de l'austénite paramagnétique (formée entre les points A_{s_0} et T_R) en martensite ferromagnétique. L'amplitude de la transformation martensitique et sa température d'apparition M_s augmentent avec la température de réversion. La grande différence de comportement, qu'il est très important de souligner entre l'alliage Fe-Ni-Co étudié précédemment et l'alliage Fe-Ni-Mo, est que la température du point M_s de l'alliage ternaire Fe-Ni-Mo est très nettement supérieure à celle du point M_{s_0} du même alliage ($M_s - M_{s_0} = + 30°C$).

Pour les alliages ternaires Fe-Ni-W, les mêmes résultats ont été observés ; la figure 54 illustre à titre d'exemple le comportement dilatométrique de l'alliage 68,52 Fe-16,83 Ni-14,65 W.

b) - lorsque la 2e contraction est très accusée :

Des résultats similaires à ceux observés dans le cas d'une contraction peu accusée sont obtenus. La figure 55 montre la courbe dilatométrique de l'alliage 80,14 Fe-5,12 Ni-14,75 Mo ; on notera cependant que la température du point M_s ne devient alors que très légèrement supérieure à celle du point M_{s_0} ($M_s - M_{s_0} = 10°C$).

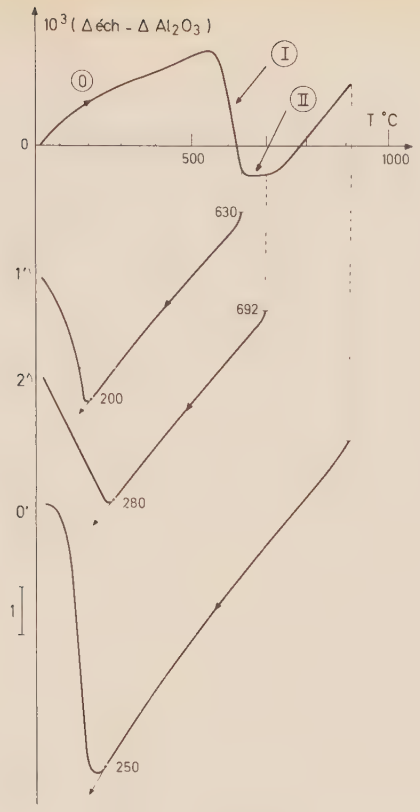


FIGURE 54. Courbes dilatométriques d'un alliage Fe Ni W au cours des refroidissements à 450°C.h^{-I} à partir de différentes températures situées dans le domaine de transformation austénitique.

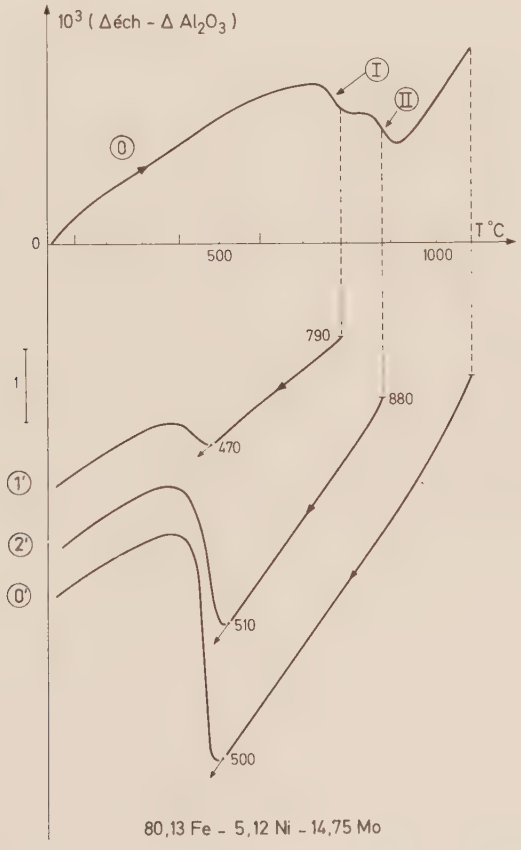


FIGURE 55. Courbes dilatométriques d'un alliage Fe Ni Mo - dont la 2° étape de la transformation austénitique est très accusée - au cours des refroidissements à 450°C.h^{-I} à partir de différentes températures

III-2-2-3- Alliage quaternaire 67,49 Fe-18,65 Ni-8,99 Co-4,87 Mo

Pour cet acier "Maraging" (sans Ti ni Al) élaboré par frittage, on observe, lors des refroidissements consécutifs aux chauffes arrêtées à des températures croissantes T_R dans la 2e étape (II) de la transformation austénitique, une transformation martensitique unique (fig. 51) qui traduit la transformation de l'austénite paramagnétique (formée entre les températures A_{s_0} et T_R) en martensite ferromagnétique. L'amplitude de cette transformation à la température M_s augmente avec la valeur croissante de la température T_R. Comme pour les alliages ternaires Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-W, la température du point M_s observé devient supérieure à celle du point M_{s_0} ($M_s - M_{s_0} = 30°C$). Les mêmes résultats ont été observés dans le cas de l'alliage quaternaire 67,49 Fe-18,65 Ni-8,99 Co-4,87 W.

III-2-2-4- Acier "Maraging" industriel de référence

Le comportement dilatométrique (fig. 56) est similaire à celui décrit dans le cas de l'alliage quaternaire élaboré par frittage. Toutefois, la température du point M_s observé reste toujours inférieure à celle du point M_{s_0}, ou se confond avec cette dernière dans le cas de chauffes arrêtées à des températures, soit légèrement inférieures, soit légèrement supérieures à celle du point A_{f_0}.

III-2-2-5- Conclusions

En conclusion, l'étude des comportements dilatométriques et thermomagnétiques des alliages étudiés, au cours de refroidissements consécutifs à des chauffes arrêtées à différentes températures dans la 2e étape (II) de la transformation austénitique montre que :

a) - l'addition de Co à des alliages binaires Fe-Ni donne lieu à une transformation martensitique dédoublée ; la température du point M_s restant toujours inférieure à celle du point M_{s_0},

b) - l'addition de Mo ou de W à des alliages binaires Fe-Ni donne lieu à une transformation martensitique unique, la température du point M_s correspondant pouvant être supérieure à celle du point M_{s_0},

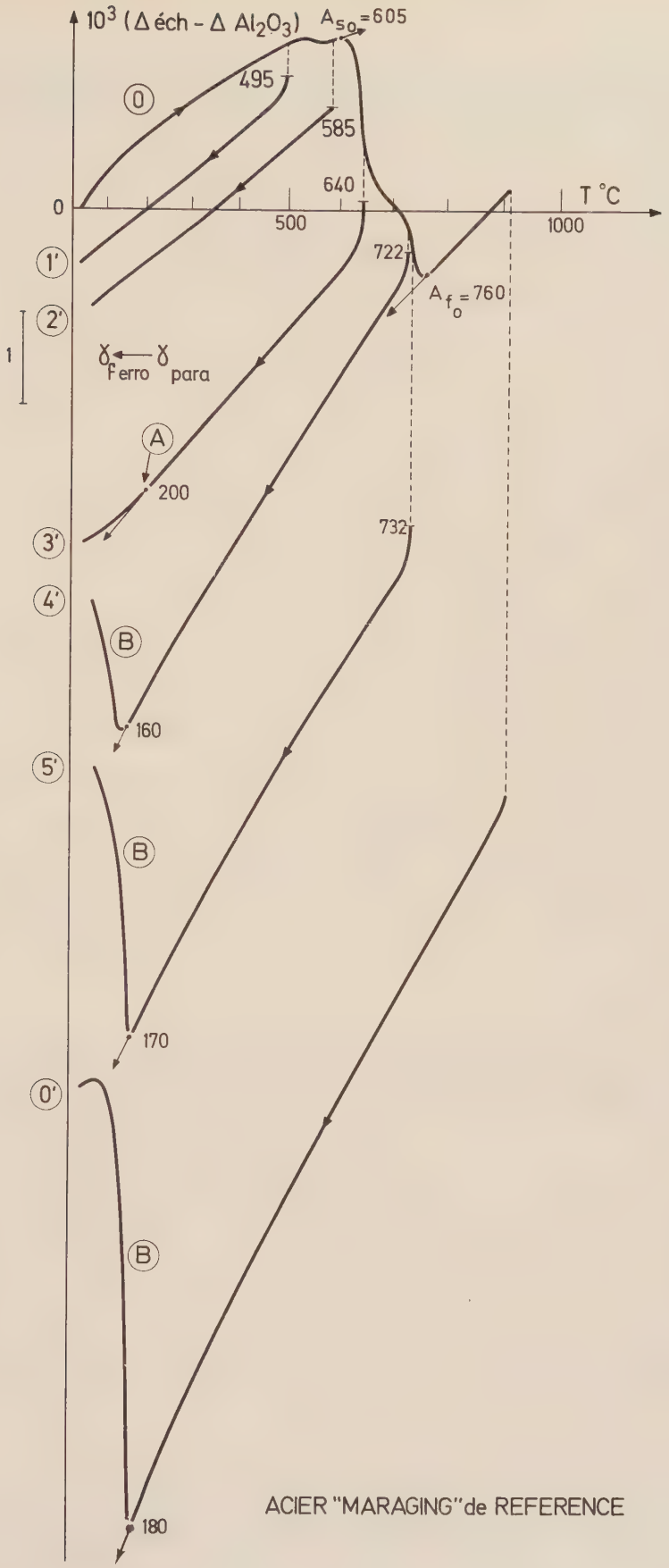


FIGURE 56. Courbes dilatométriques de l'acier "Maraging" de référence au cours des refroidissements à 450°C.h^{-I} à partir de différentes températures situées dans le domaine de transformation austénitique.

III - 3 - Influence de la vitesse de refroidissement sur la température M_s

Les expériences suivantes montrent que la vitesse de refroidissement n'a qu'une très faible influence sur la température M_s, des alliages Fe-Ni et Fe-Ni-Co. La fig. 57 représente à titre d'exemple, la courbe dilatométrique de l'alliage 78,34 Fe-21,66 Ni tracée à l'aide d'un dilatomètre de trempe du type DITIRC. La courbe 0 est relative à une chauffe de 20 à 900°C à la vitesse de $300°C.h^{-1}$. Les courbes 0' et 0" correspondent aux refroidissements effectués à partir de 900°C à la vitesse moyenne respectivement de $300°C.h^{-1}$ et de $600°C\ min^{-1}$. On observe des points M_{s_0} identiques. La courbe 1 est relative à une chauffe à $300°C.h^{-1}$ effectuée entre 20°C et une température T_R située dans le domaine de transformation austénitique. Les courbes 1' et 1" correspondent aux refroidissements effectués à partir de T_R à la vitesse moyenne respectivement de $300°C.h^{-1}$ et de $600°C\ min^{-1}$. On observe également que les points M_s sont identiques. On peut donc conclure que l'alliage ne subit pas d'évolution notable pendant le refroidissement à la vitesse de $450°C.h^{-1}$ utilisée en général dans nos essais, et que la variation importante des points M_s observés (paragraphe III-2-1-1) est liée à l'évolution qui s'effectue pendant la chauffe jusqu'à la température de réversion dans la transformation austénitique. Ces résultats sont en accord avec ceux de KRAUSS et COHEN (56) d'une part, et de ZAKHAROVA et al. (57) d'autre part.

III - 4 - Interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'une chauffe unique arrêtée à différentes températures du domaine de transformation austénitique

III-4-1- Alliage 78,34 Fe-21,66 Ni

Au cours de cette étude, les températures caractéristiques que nous avons déterminées expérimentalement pour cet alliage sont uniquement celles des points M_s et A_s qui évoluent mais restent toujours inférieures à celles des points M_{s_0} et A_{s_0}. En effet, au cours des refroidissements, aucun point de Curie n'a pu être mis en évidence dans la gamme de température 1000°C $\rightarrow$ 20°C.

Les variations des points M_s et A_s nous ont conduit à supposer l'existence d'une phase austénitique enrichie en nickel γ_{R_1} au cours de la transformation austénitique. La composition de la matrice martensitique évoluerait alors par diffusion en donnant une phase M_{p_1} appauvrie en nickel. Un processus de décomposition de la martensite de titre en nickel C_o peut être

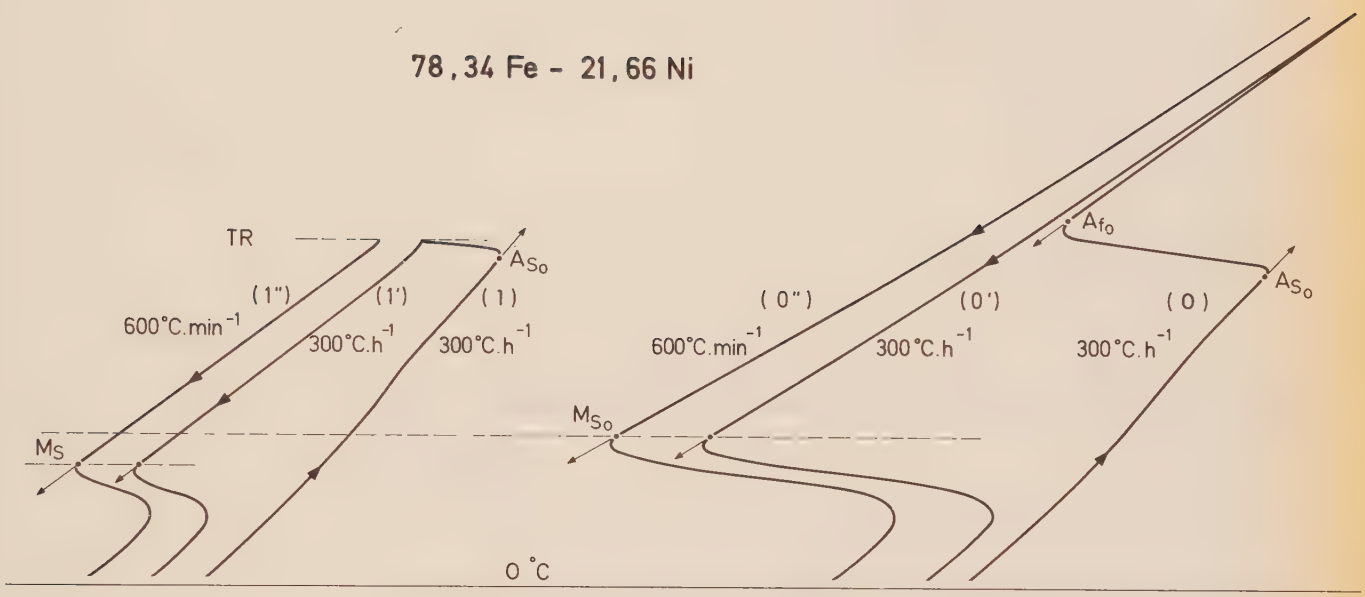


FIGURE 57. Influence de la vitesse de refroidissement sur la température des points M_S.

schématisé de la façon suivante :

$$M \xrightarrow{A_{s_o}} M_{P_1} + \gamma_{R_1} \qquad (I)$$

$C_o = 21{,}66\ \%$; $C_{M_{P_1}} < C_o$; $C_{\gamma_{R_1}} > C_o$

ferromagnétique — ferromagnétique — paramagnétique

L'austénite la plus enrichie en nickel correspond aux tout premiers stades de la réaction Mferro ⟶ Apara (voir fig. 94), pour lesquels lors du refroidissement à 450°C.h^{-1}, on observe le plus grand abaissement du point M_s (diagramme de JONES et PUMPHREY). Au cours des refroidissements jusqu'à 20°C, consécutifs aux chauffes arrêtées dans l'intervalle de transformation $A_{s_o} \longrightarrow A_{f_o}$:

- la phase M_{P_1} ne se transforme pas,
- la phase γ_{R_1} peut par contre évoluer de trois façons différentes suivant sa teneur en nickel :

a) si son titre en nickel est $\geqslant$ à 30 % pds (diagramme de JONES et PUMPHREY)

la totalité de la phase γ_{R_1} ne se transforme pas en martensite jusqu'à 20°C et est donc stabilisée à le température ambiante,

b) si son titre en nickel est compris entre 26 et 30 % pds

une certaine fraction de la phase γ_{R_1} ne se transforme pas jusqu'à 20°C.

Le fait de ne pas observer la transition de Curie de l'austénite γ_{R_1} paramagnétique au cours du refroidissement, du moins jusqu'à 20°C - indique que la teneur de γ_{R_1} est inférieure à 30 % pds ou que la quantité de γ_{R_1} de teneur $\geqslant$ à 30 % pds Ni est très faible. En effet pour des teneurs $\geqslant$ à 30 % pds Ni, le point de Curie de l'austénite, dans le cas du diagramme métastable Fe-Ni, peut être nettement observé à partir de 120°C (58). Lors du cycle

de réchauffage, la présence d'austénite résiduelle γ_{R_1} se traduit par une augmentation du coefficient de dilatation (fig. 66, courbe 2). Dans cette figure, qui groupe des courbes de chauffe et de refroidissement - obtenues lors de cycles thermiques cumulés, effectués jusqu'à une même température T_C et dont nous discuterons au paragraphe III-5 - seules nous intéressent pour l'instant les courbes 0, 1, 2 et 0', 1', 2'.

c) <u>si son titre en nickel est compris entre C_o et 26 % pds</u>

la phase γ_{R_1} (qui ne subit pas d'évolution notable de composition lors du refroidissement à 450°C.h^{-1}, comme nous l'avons indiqué au paragraphe III-3), se transforme à une température inférieure à celle du point M_{s_o} en une martensite M_{R_1} également enrichie en nickel (fig. 46, courbes 2', 3', 4'). La transformation martensitique s'effectuant sans diffusion n'implique pas de redistribution de titre (59). A la faveur d'un nouveau chauffage effectué à 300°C.h^{-1}, cette martensite M_{R_1} se transforme en austénite $\gamma_{R_1R_2}$ par le processus (I) à une température inférieure à celle du point A_{s_o} suivant le schéma :

$$M_{R_1} \xrightarrow{A_{s_{R_1}}} M_{R_1P_2} + \gamma_{R_1R_2}$$

Cette évolution est effectivement observée au cours du cycle de réchauffage (fig. 66 courbe 2).

En résumé, lors des refroidissements consécutifs aux chauffes uniques arrêtées à des températures croissantes dans le domaine de transformation $A_{s_o} - A_{f_o}$, le fait d'observer des points M_s dont les températures augmentent et tendent vers celle du point M_{s_o} indique que le titre en nickel de la phase γ_{R_1} diminue et tend vers la teneur nominale C_o de l'alliage. Parallèlement

la quantité de cette phase augmente jusqu'à la disparition complète de phase du type M_p (évolution nominalement analogue à celle d'un diagramme d'équilibre, fig. 94).

Les analyses à la microsonde de CASTAING que nous avons effectuées* n'ont en fait jamais montré d'hétérogénéité de concentration de l'alliage pour les températures de réversion situées entre les points A_{s_o} et A_{f_o}; de fait, l'examen par microscopie électronique montre que les phases martensitiques et austénitiques qui doivent avoir des concentrations différentes (compte tenu des points M_s) ont des structures formées de fines lamelles étroitement imbriquées, de dimensions très inférieures à celle du pouvoir de résolution de la sonde (section de 1 μ^2); ce qui justifie le fait qu'aucune hétérogénéité de concentration ne puisse être décelée dans l'alliage.

L'interprétation que nous proposons, fondée sur une évolution par diffusion de la martensite en austénite au cours d'une simple chauffe à 300°C.h^{-1} arrêtée dans la transformation austénitique, permet d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur cet alliage et complète celle proposée par d'autres chercheurs (60). Il faut cependant remarquer que les méthodes expérimentales que nous avons utilisées ne permettent pas de détecter la participation éventuelle d'un mécanisme de cisaillement pendant la transformation austénitique.

Certains auteurs (61, 62, 63) qui ont uniquement étudié des alliages de titre en nickel de l'ordre de 33 % pds, ont proposé une transformation de la martensite (qui est du type aciculaire pour ces teneurs en nickel) en austénite, par le seul mécanisme de cisaillement. D'autres auteurs (64) proposent

---

* au Département de Physique et Chimie du C.E.N. de Saclay, avec M. LEGRESSU que nous remercions vivement.

une transformation de la martensite "massive" en austénite par un mécanisme sans diffusion selon lequel l'austénite formée serait stabilisée au refroidissement par des contraintes jusqu'à une température critique inférieure à celle du point M_{s_o}. Or, au cours d'une simple chauffe à 300°C.h^{-1} arrêtée dans la transformation austénitique, suivie d'un refroidissement jusqu'au point M_s à 450°C.h^{-1} la nature des contraintes présentes dans l'alliage peut être analysée ainsi :

a) contraintes résultant de la nature martensitique de l'alliage, qui sont présentes dans l'échantillon à la fin du refroidissemnnt succédant à l'homogénéisation en phase γ. Par analyse radiocristallographique et thermomagnétique, nous avons mis en évidence l'élimination partielle de ces contraintes avant le point A_{s_o} au cours de la chauffe effectuée à la vitesse de 300°C.h^{-1} (chapitre II, paragraphe II-1-2).

b) contraintes dues au changement de volume inhérentes à la transformation austénitique au cours du chauffage.

c) contraintes créées au cours du refroidissement par suite des différences de coefficient de dilatation des deux phases : martensite résiduelle non transformée en austénite et austénite partiellement apparue.

Cependant, dans notre étude, le refroidissement s'effectuant à faible vitesse (450°C.h^{-1}) est peu favorable à l'apparition d'un taux de contraintes élevé. De plus , nous avons montré précédemment que la vitesse de refroidissement avait une influence négligeable sur la variation du point M_s (chapitre III, paragraphe III-3), de telle sorte que les contraintes engendrées au cours du refroidissement (dans la gamme de vitesse 450°C.h^{-1}, 600°C.min^{-1}) ont une influence négligeable sur la variation du point M_s. Par conséquent, les seules contraintes susceptibles d'avoir une influence importante sur la variation de M_s sont celles engendrées au cours de la transformation austénitique. Si l'influence de ces contraintes était prépondérante, les points M_s et A_s

devraient varier autour des points M_{s_o} et A_{s_o} suivant les résultats expérimentaux et théoriques décrits par CHRISTIAN (65). Or, nos résultats montrent que les points M_s et A_s observés sont toujours inférieurs aux points M_{s_o} et A_{s_o} . De plus, une étude effectuée à vitesse rapide de chauffe et de refroidissement de 600°C.min^{-1}(66), a montré une très faible variation des points M_s par rapport au point M_{s_o}. Lors de ces traitements de chauffes rapides, où l'élimination des contraintes du type a) est faible, les processus diffusionnels sont peu actifs, ce qui a pour conséquence de très faibles écarts de composition en nickel entre la martensite et l'austénite, d'où la très faible variation des points M_s observée.

En conclusion, il apparaît que l'hypothèse diffusionnelle est seule susceptible d'interpréter l'ensemble de nos résultats . La participation éventuelle d'un mécanisme de cisaillement à la transformation austénitique (dans les conditions de chauffe utilisées de 300°C.h^{-1}) ne saurait en tout cas être détecté par les méthodes d'étude employées.

III - 4 - 2. Alliage 66,6 Fe - 18,4 Ni - 15,0 Co

Rappelons les résultats expérimentaux obtenus :

a) Les températures des points M_s et A_s varient en fonction de la température de réversion dans le domaine de transformation austénitique (laquelle s'effectue en deux étapes successives). Lors des refroidissements effectués à partir des températures situées dans chacune des deux étapes, et lors des cycles de réchauffage les températures des points M_s et A_s sont toujours inférieures à celle des points M_{s_o} et A_{s_o}

b) La température de Curie de l'austénite de réversion s'étale entre 420°C et une valeur pouvant atteindre 155°C,selon

la température de réversion.

c) Le tracé expérimental du diagramme ternaire métastable Fe Ni Co (chapitre II, paragraphe II-2-2.) a révélé un abaissement des points A_s et M_s quand le pourcentage relatif en nickel de l'alliage croît (le rapport des pourcentages pondéraux Co/Fe restant constant).

Nous interpréterons successivement les résultats obtenus par traitement de réversion dans chacune des deux étapes de la transformation austénitique.

III - 4 - 2 - 1 . Lors de la première étape - entre les points A_{s_o} et T (fig. 47) :

a) il y a formation d'austénite γ_{R_1} de teneur en nickel supérieure à la teneur nominale de l'alliage, tandis que la martensite initiale s'appauvrit en cet élément selon la réaction (I) définie dans le cas de l'alliage binaire Fe - Ni; l'austénite la plus enrichie en nickel étant formée dans les tout premiers stades de la transformation austénitique.

A la température T, deux phases γ_{R_1} et M_{P_1} sont donc en présence (fig. 95).

b) Au cours du refroidissement jusqu'à 20°C, à partir d'une température T_R comprise entre A_{s_o} et T, seule l'austénite γ_{R_1} évolue; cette évolution s'effectue suivant trois processus différents selon le titre en nickel de γ_{R_1} (qui dépend de la température T_R, fig. 95); cette phase subit en effet :

- soit uniquement et totalement la transition de Curie (fig. 48, courbe 1'). L'étalement de cette transition sur un intervalle de température pouvant atteindre 300°C indique que l'austénite γ_{R_1} présente un étalement de composition en nickel. En effet, un tel étalement ne peut être interprété comme résultant de l'action de contraintes bridant l'austénite qui dans cette hypothèse se serait formée, sans qu'il y ait diffusion, au sein de la martensite initiale entre les points A_{s_o} et T. Si tel était le

cas d'après (67), l'étalement de la transition de Curie de l'austénite sur 300°C devrait correspondre à des contraintes locales dans l'alliage atteignant 2.500 hbar, valeur très supérieure à la charge de rupture par traction de l'alliage (de l'ordre de 200 hbar) et provoquer des phénomènes irréversibles en compression (fissures....) qui n'ont jamais été observés dans l'alliage ayant subi de tels traitements de réversion dans le domaine de la transformation austénitique.

Lors du cycle de réchauffage (fig. 49, courbe 1 '') le début de la transformation austénitique a lieu à 610°C, température supérieure à celle du point A_{s_o} de l'alliage ; ce fait s'explique par la transformation en austénite de la phase martensitique quelque peu appauvrie en nickel de type M_{P_1}, non transformée lors du chauffage jusqu'à 610°C.

- soit entièrement la transition de Curie, suivie de la transformation totale ou partielle (suivant le pourcentage en nickel de γ_{R_1}), en martensite M_{R_1} par un mécanisme sans diffusion (fig. 48 courbe 2')

- soit partiellement la transition de Curie entre 440 et 205°C, (fig. 48 courbe 3'); l'austénite paramagnétique restante γ_{R_1} subit ensuite à partir de 205°C, la transformation sans diffusion en martensite M_{R_1} (ce résultat est déduit du sens de la variation de l'aimantation en fonction de la température). De plus, la comparaison des diagrammes ternaires Fe Ni Co donnant les températures des points A_s et M_s et celles des points de Curie de l'austénite (68), montre que - pour des alliages Fe Ni Co à rapport constant des teneurs pondérales en Co et Fe et à teneur en nickel croissante, la température de Curie de l'austénite augmente alors que sa température de transformation en martensite (M_s) diminue. Dans l'hypothèse de composition précèdente, on peut conclure qu' entre 440 et 205°C, c'est l'austénite γ_{R_1} la plus enrichie en

nickel qui subit la transition de Curie; à partir de 205°C, l'austénite moins enrichie en nickel, encore paramagnétique, se transforme en martensite ferromagnétique. A partir de la température S (fig. 48, courbe 3'), l'austénite γ_{R_1} la plus enrichie en nickel (ferromagnétique), subit à son tour la transformation en martensite ferromagnétique; cette transformation structurale dans l'état ferromagnétique se traduisant par une faible diminution de l'intensité d'aimantation (paragraphe II-2-1-3, chapitre II) est plus ou moins bien observée suivant la quantité d'austénite qui subit la transformation en martensite.

c) L'observation de la transition de Curie de l'austénite γ_{R_1} - à une température pratiquement constante (420 ± 20°C) - signifie qu'il reste pendant toute la première étape de la transformation austénitique (entre les points A_{s_o} et T), des embryons d'austénite γ_{R_1} les plus enrichis en nickel, formés dans les tout premiers stades de la transformation austénitique.

d) Lors des cycles de réchauffage, la martensite M_{R_1} commence à se transformer en austénite $\gamma_{R_1R_2}$ suivant le processus (I) à la température $A_{s_{R_1}}$ inférieure à celle du point A_{s_o} (fig. 58, courbe 2"). On notera également, lors des cycles de réchauffage (fig. 58, courbe 2") que l'amplitude de la I° étape de la transformation, débutant au point $A_{s_{R_1}}$:

$$M_{R_1} \dashrightarrow M_{R_1P_2} + \gamma_{R_1R_2}$$

est très inférieure à celle de la I°étape de la transformation, à savoir :

$$M_o \dashrightarrow M_{P_1} + \gamma_{R_1}$$

(fig 58, courbe 0).

Ce fait s'explique aisément en raison de l'amplitude de la transfortion $\gamma_{R_1} \dashrightarrow M_{R_1}$ (fig. 47, courbe 2') très inférieure à celle de la transformation $\gamma_o \dashrightarrow M_o$ (fig. 47, courbe 0').

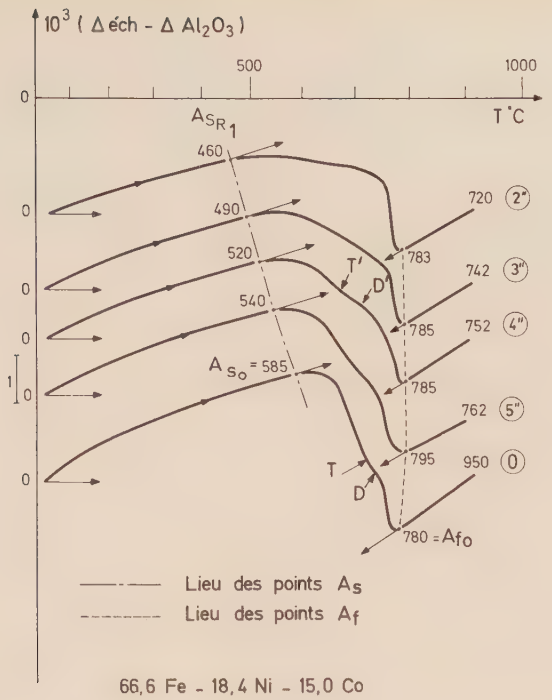


FIGURE 58. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni Co lors des réchauffages à 300°C.h^{-1} succédant aux refroidissements représentés dans la figure 47.

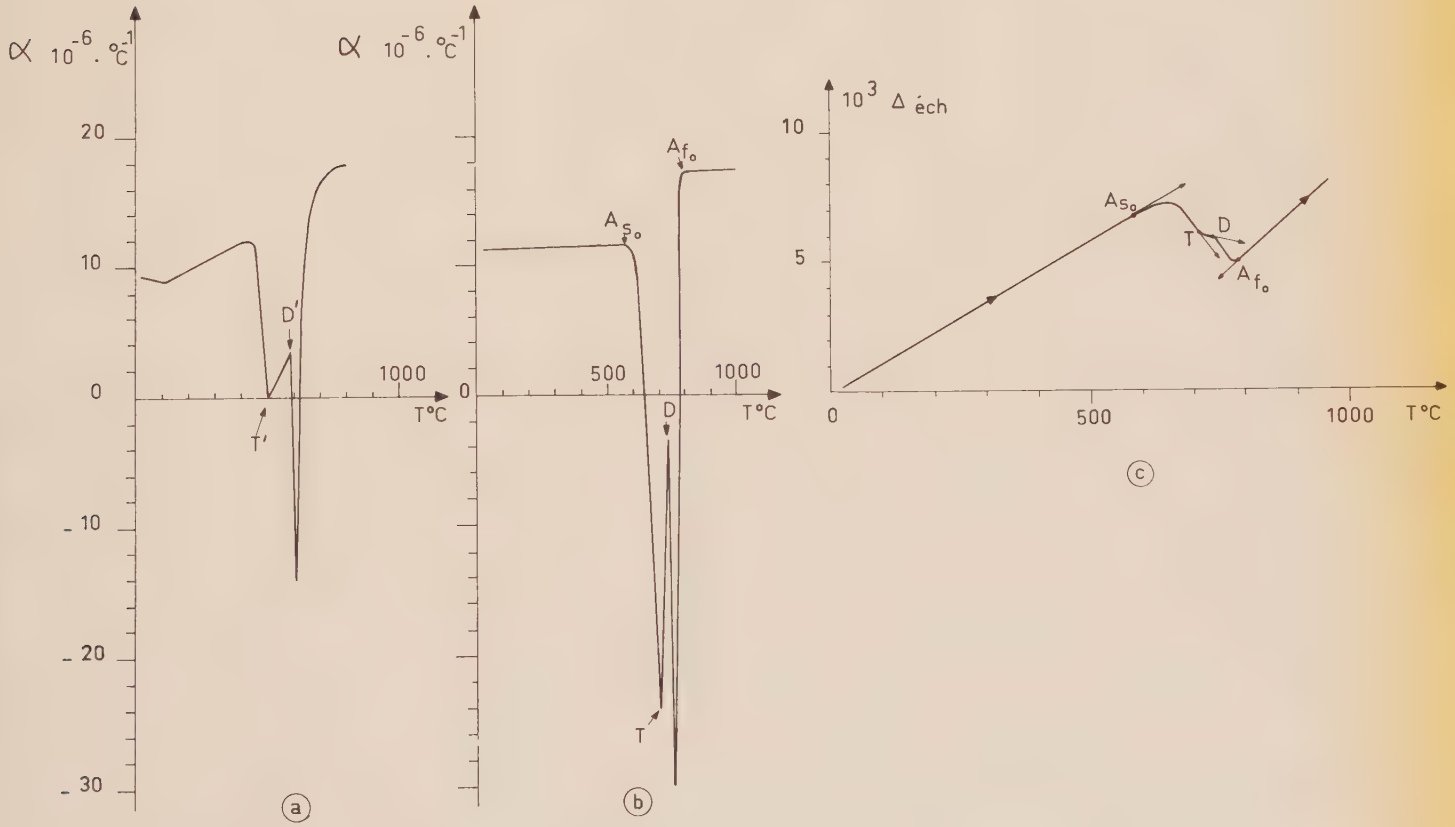


FIGURE 59. Variation du coefficient de dilatation vrai en fonction de la température :
a) pour l'alliage Fe - 29,0I Ni - II,65 Co (d'après COLLING)
b) pour notre alliage 66,6 Fe - I8,4 Ni - I5,0 Co, dont la courbe dilatométrique △ éch. = f(T) est représentée en c)

III-- 4 - 2 - 2. Lors de la deuxième étape de la transformation austénitique entre les points D et A_{f_o} (fig. 47) :

a) seule la phase M_{P_1} formée dans la I° étape entre les points A_{s_o} et T peut se transformer en austénite. Pour rendre compte - lors des refroidissements consécutifs à des chauffes arrêtées dans la 2° étape de la transformation austénitique - de l'observation de la transformation martensitique dont la température d'apparition E' (fig. 47, courbes 3' et 4') est comprise entre celle des points E et M_{s_o}, nous proposons la transformation de la phase M_{P_1} en austénite par un processus de diffusion identique au processus (I). La réaction suivante se développerait :

$$M_{P_1} \longrightarrow M'_{P_1} + \gamma'_{R_1}$$

dans laquelle :

- M'_{P_1} désigne une phase martensitique de concentration en nickel $C_{M'_{P_1}}$ telle que $C_{M'_{P_1}} < C_{M_{P_1}} < C_o$
- γ'_{R_1} désigne une phase austénitique de concentration en nickel $C_{\gamma'_{R_1}}$ telle que $C_o < C_{\gamma'_{R_1}} < C_{\gamma_{R_1}}$

b) Ainsi lors du refroidissement effectué à partir d'une température de réversion située dans la II° étape de la transformation austénitique, seules les deux phases austénitiques : γ_{R_1} formée dans la I° étape et γ'_{R_1} formée dans la II° étape se transforment en martensites M_{R_1} et M'_{R_1} par un mécanisme sans diffusion aux points $E = M_{s_{R_1}}$ et $E' = M'_{s_{R_1}}$ tels que $M_{s_{R_1}} < M'_{s_{R_1}} < M_{s_o}$, (fig. 47, courbes 3' et 4'). Expérimentalement, on observe que les deux transformations martensitiques M'_{R_1} et M_{R_1} sont plus ou moins clairement résolues, ceci implique qu'il n'existe pas en toute rigueur deux martensites (donc deux austénites qui leur donnent naissance) de titre en nickel bien défini mais deux gammes de martensites de titre moyen différent.

c) Lors du cycle de réchauffage, (fig. 58, courbes 3", 4", 5"), la martensite M_{R_1} commence à se transformer en austénite $\gamma_{R_1R_2}$ par le processus de diffusion (I) suivant le schéma suivant :

$$M_{R_1} \longrightarrow M_{R_1P_2} + \gamma_{R_1R_2}$$

au point $A_{s_{R_1}} < A_{s_o}$. La martensite M'_{R_1} commence à se transformer en austénite $\gamma'_{R_1R_2}$ par le même processus suivant le schéma :

$$M'_{R_1} \longrightarrow M'_{R_1P_2} + \gamma'_{R_1R_2}$$

au point $A'_{s_{R_1}}$ tel que $A_{s_{R_1}} < A'_{s_{R_1}} < A_{s_o}$.

Ces deux transformations austénitiques ne sont pas nettement résolues et on observe en fait une transformation étalée, par exemple (fig. 58, courbe 4") entre les points $A_{s_{R_1}}$ = 520°C et T. A partir du point D', la phase martensitique $M_{R_1P_2}$ commence à se transformer en austénite toujours suivant le processus (I). Il est logique que la phase $M_{R_1P_2}$ se transforme en austénite au point D' inférieur à la température D (fig. 58, courbe 0) , car son titre en nickel $C_{M_{R_1P_2}}$ est supérieur à celui C_{M_P} de la phase martensitique M_P . La phase martensitique $M'_{R_1P_2}$ se transforme à son tour en austénite à une température comprise entre D et D'. Les transformations austénitiques des deux phases $M_{R_1P_2}$ et $M'_{R_1P_2}$ ne sont pas non plus nettement résolues.

III - 4 - 2 - 3. Origine du ralentissement TD entre les deux étapes de la transformation austénitique.

COLLING (63) a étudié entre autres le cas d'alliages $^{Fe\ Ni\ Co}$ d'état initial biphasé (M + γ) et de teneurs différentes mais d'évolution dilatométrique - lors d'une réversion à 300°C.h^{-1} - similaire à celle de l'alliage 66,6 Fe - 18,4 Ni - 15,0 Co (d'état initial entièrement martensitique) que nous avons étudié.

Pour ces deux alliages, la température de Curie de l'austénite γ_o (homogénéisée à heute température) est inférieure à celle du point A_{s_o} (fig. 48). La figure 59 représente les courbes dérivées des courbes dilatométriques vraies: $\left[\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{éch.} = f(T°C)\right]$ obtenues lors de la chauffe à 300°C.h^{-1} respectivement

a) de l'alliage Fe - 29,01 Ni - 11,65 Co étudié par COLLING,

b) de notre alliage.

COLLING a conclu d'une part à une transformation austénitique s'ef-

fectuant par un mécanisme sans diffusion, d'autre part il a attribué l'anomalie se produisant entre les points T'et D'(fig. 59, a) au point de Curie de la martensite initiale M_o . Une telle interprétation est en désaccord avec le fait qu'en thermomagnétométrie, la transition TD observée sur notre alliage est irréversible. Ce fait pourrait toutefois traduire les transformations simultanées respectivement :

a) magnétique : M ferro --> M para

b) structurale (partielle) : M para --> γ para.

Dans ces conditions, à partir du point D et jusqu'au point A_{f_o}, la transformation en austénite paramagnétique de la martensite paramagnétique restante (non transformée entre les points T et D) ne devrait pas se traduire par la diminutuon importante de l'intensité d'aimantation observée (fig. 48, courbe O). Par suite l'hypothèse précèdente n'est toujours pas correcte.

Les expériences qui vont être décrites montrent que le ralentissement TD entre les deux étapes de la transformation austénitique est liée à la décomposition par diffusion de la martensite initiale M_o qui se produit dès les tout premiers stades de la I° étape de la transformation austénitique. Les courbes thermomagnétiques de la fig. 60 montrent que :

a) la chauffe à la vitesse uniforme de 300°C.h^{-1} entre 20° et 1000°C provoque la transformation de l'austénite en deux étapes nettement distinctes.

b) la chauffe à la vitesse moyenne de 50°C.min^{-1} jusqu'à une température légèrement inférieure à celle du point A_{s_o}, suivie de la chauffe à la vitesse uniforme de 300°C.h^{-1} jusqu'à 1000°C provoque encore la transformation austénitique en deux stades distincts. Cette expérience montre que les phénomènes se développant dans la martensite initiale (mis en évidence par analyse thermique différentielle, paragraphe II-2-1-3, chapitre II, mais non élucidés) n'ont pas d'influence notable sur le dédoublement de la transformation austénitique.

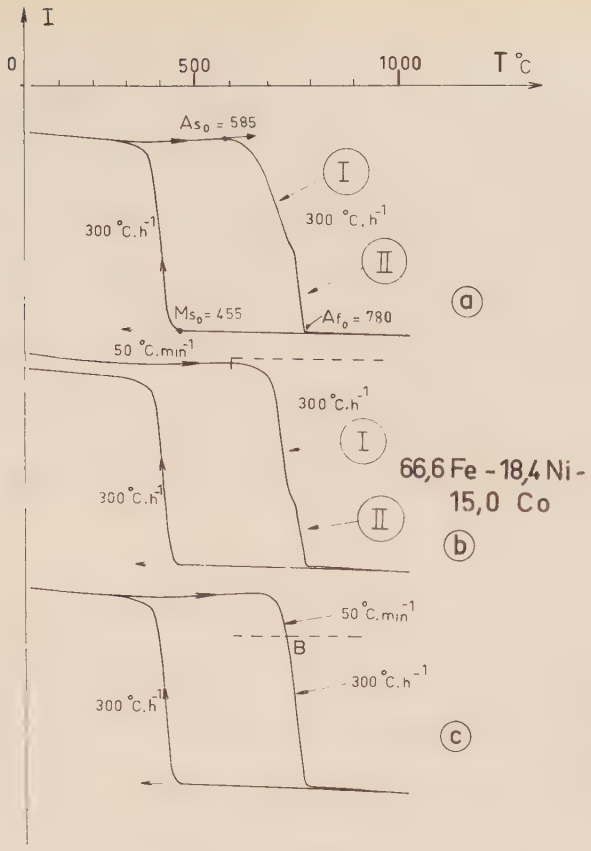


FIGURE 60. Courbes thermomagnétométriques de l'alliage Fe Ni Co montrant que le ralentissement entre les deux étapes de la transformation austénitique est lié à l'évolution qui s'effectue dans la I° étape.

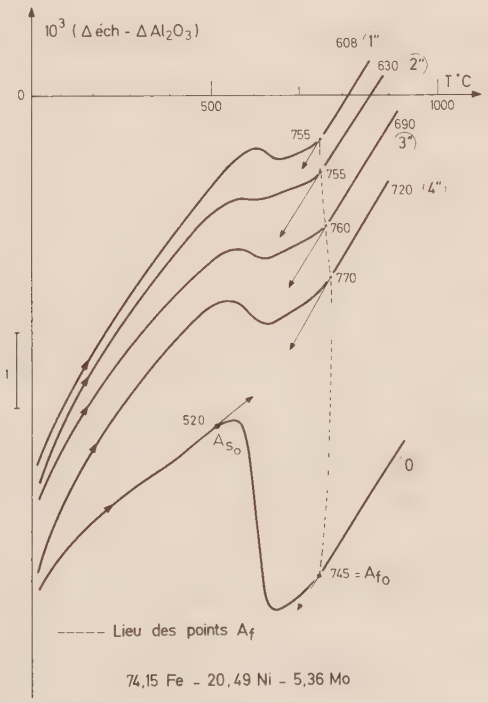


FIGURE 6I. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni Mo lors des réchauffages à 300°C.h^{-I} succèdant aux refroidissements représentés dans la figure 50.

c) la chauffe à la vitesse moyenne de 50°C.min^{-1} jusqu'au point B situé approximativement au milieu de la I° étape (I), suivie de la chauffe à la vitesse de 300°C.h^{-1} jusqu'à 1000°C, conduit cette fois à une transformation austénitique en une étape unique. Lors du chauffage rapide jusqu'au point B, les phénomènes de diffusion qui se développent normalement au cours de la I° étape de la transformation austénitique, sont minimisés sans toutefois disparaître complètement. La martensite initiale ne subit donc que partiellement le processus de décomposition (I) :

$$M_o \dashrightarrow M_{P_1} + \gamma_{R_1}$$

De ce fait, l'hétérogénéité de composition entre les phases M_o et M_{P_1} est trop faible pour induire lors de la poursuite de la chauffe à 300°C.h^{-1} (après le point B) la transformation de la phase M_{P_1} à une température nettement supérieure à celle du point T.

d) D'autre part si l'on effectue un cycle complet à la vitesse moyenne de 50°C.min^{-1} jusque dans le domaine γ, la réversion de la martensite s'effectue toujours en une seule étape.

e) Enfin si la chauffe rapide à 50°C.min^{-1} est interrompue à une température située dans le domaine de transformation et suivie d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante, les points M_s observés se rapprochent sensiblement du point M_{s_o}. D'ailleurs, une étude (69) effectuée sur ce même alliage à une vitesse encore plus élevée de 800°C.min^{-1}), et consistant en traitements interrompus similaires suivis de refroidissements, a révélé des variations encore plus faibles entre les points M_s alors observés et le point M_{s_o}.

Ces faits suggèrent donc qu'un mécanisme de cisaillement $M \rightarrow \gamma$ ne tend à devenir prépondérant que lors de chauffage à vitesse nettement élevée.

III - 4 - 3. Alliage 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo et 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8, 99 Co - 4,87 Mo

Rappelons les principaux résultats expérimentaux obtenus :

a) Avant d'atteindre le point A_{s_o} et au cours d'une simple chauffe à $300°C.h^{-1}$, nous avons observé (70) :

- en analyse thermique différentielle soit un pic unique (alliage Fe Ni Mo), soit deux pics endothermiques (alliage Fe Ni Co Mo)
- une légère diminution de ρ par thermorésistivité anisotherme
- une augmentation importante de dureté.

Ces faits suggèrent la formation de zones ou préprécipités à base de molybdène, cohérents avec la matrice martensitique. De fait, pour des maintiens isothermes de quelques heures à 400°C, nous verrons que la diffusion des rayons X aux petits angles révèle la présence de zones dans l'alliage quaternaire Fe Ni Co Mo ainsi que des précipités cohérents dans l'alliage ternaire Fe Ni Mo (chapitre IV).

Au cours d'une simple chauffe à $300°C.h^{-1}$, la formation de ces zones riches en molybdène conduit donc à une hétérogénéité de composition de l'alliage.

b) La température de M_s varie beaucoup en fonction de la température de réversion dans le domaine de la transformation austénitique qui s'effectue en deux étapes. Lors des refroidissements effectués à partir des températures comprises dans la I° étape de la transformation austénitique, les températures des points M_s observés sont toujours <u>inférieures</u> à celle du point M_{s_o}. Par contre lors de refroidissements effectués à partir de températures comprises dans la II° étape , les températures des points M_s observés sont <u>supérieures</u> à celle du point M_{s_o}.

c) La détermination expérimentale d'une partie du diagramme ternaire Fe Ni Mo métastable a montré une diminution des températures des points A_s et M_s quand la somme des teneurs en Ni et Mo croît.

Ces différents résultats nous suggèrent une évolution de la martensite en austénite par un mécanisme de diffusion, lors d'une simple chauffe à 300°C. h^{-1}. L'hétérogénéité de composition de la phase martensitique formée avant le

point A_{s_o} nous a conduit à associer les deux contractions observées par analyse dilatométrique à l'existence de phases martensitiques respectivement enrichie et appauvrie en nickel appelées M_{R_1} et M_{P_1}.

III - 4 - 3 - 1. Lors de la I° étape de la transformation austénitique.

a) La martensite M_{R_1} se transforme en austénite par le même processus de diffusion (I) définie dans le cas de l'alliage binaire Fe Ni suivant le schéma :

$$M_{R_1} \xrightarrow{A_{s_o}} M_{R_1P_1} + \gamma_{R_1R_1}$$

ferromagnétique — ferromagnétique — paramagnétique

Comme pour l'alliage Fe Ni , la phase austénitique $\gamma_{R_1R_1}$ la plus enrichie en (Ni + Mo) est formée à la température A_{s_o}. L'évolution des titres en (Ni + Mo) et des quantités des phases $M_{R_1P_1}$ et $\gamma_{R_1R_1}$ entre les points A_{s_o} et I (fig. 50) s'effectue comme dans le cas d'un diagramme d'équilibre (fig. 94).

b) Au cours des refroidissements jusqu'à 20°C consécutifs aux chauffes arrêtées dans la I° étape de la transformation austénitique, seule l'austénite $\gamma_{R_1R_1}$ peut se transformer suivant sa teneur en (Ni + Mo). Cette phase subit :

- soit uniquement la transition de Curie (voir par exemple fig. 52, courbes 1', 2', 3'); L'étalement de la température de Curie sur au moins 300°C reflète une hétérogénéité de composition de l'austénite $\gamma_{R_1R_1}$ déjà signalée par LEGENDRE et WACHÉ sur des aciers "Maraging" de composition comparable (71). Le fait que la température initiale de la transition de Curie ne diminue que légèrement en fonction de la température de réversion atteinte dans la I° étape de la transformation austénitique (entre les points A_{s_o} et I) indique qu'il

reste pendant toute cette I° étape, des embryons de $\gamma_{R_1R_1}$ les plus enrichis en nickel (formés à la température A_{s_o}).

Lors du réchauffage (fig. 62, courbe 1"), la transformation austénitique de la phase $M_{R_1P_1}$ débute à une température (595°C) supérieure à celle du point A_{s_o}. En général, il est difficile de définir avec précision la température de début de transformation de la phase $M_{R_1P_1}$ car la courbe de réchauffage présente une courbure marquée (fig. 61, courbe 1").

- soit <u>la transformation en martensite</u> $M_{R_1R_1}$ par un mécanisme sans diffusion, au point $M_{s_{R_1R_1}} < M_{s_o}$ (fig. 50, courbe 2'). Lors du cycle de réchauffage, la transformation austénitique de la phase $M_{R_1R_1}$ doît apparaître au point $A_{s_{R_1R_1R_2}}$ inférieur au point A_{s_o}, et son amplitude est fonction de celle de la transformation antérieure $\gamma_{R_1R_1} \longrightarrow M_{R_1R_1}$. Par analyse dilatométrique, le point $A_{s_{R_1R_1R_2}}$ reste toujours très difficile à définir en raison de la courbure de la courbe de réchauffage (fig. 61, courbe 2").

III - 4 - 3 - 2. <u>Lors de la II° étape de la transformation austénitique, entre les points I et A_{f_o} (fig. 50).</u>

a) seules les phases martensitiques appauvries en (Ni + Mo) soit :

- M_{P_1} formée avant le point A_{s_o}
- $M_{R_1P_1}$ formée dans la I° étape entre les points A_{s_o} et I

peuvent se transformer en austénite. Pour rendre compte - lors des refroidissements consécutifs à des chauffes arrêtées dans la II° étape de la transformation austénitique - de la transformation martensitique dont la températu-

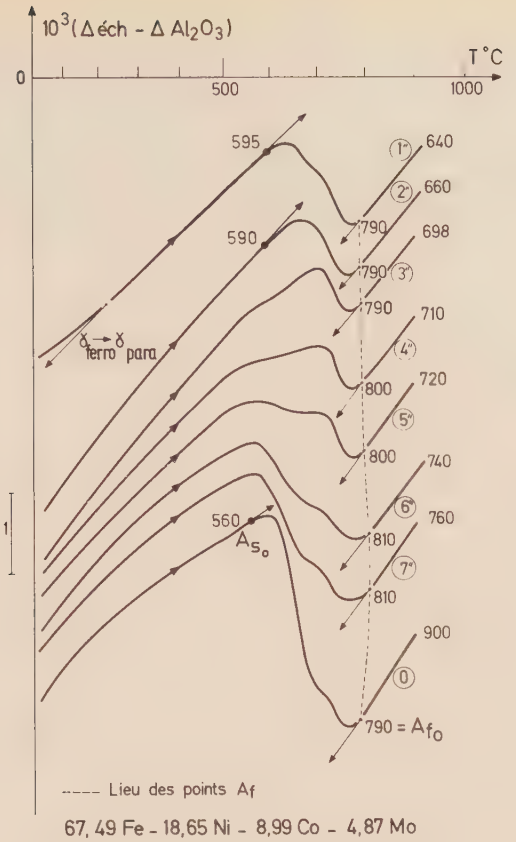


FIGURE 62. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni Co Mo lors des réchauffages à 300°C.h^{-1} succédant aux refroidissements représentés dans la figure 5I.

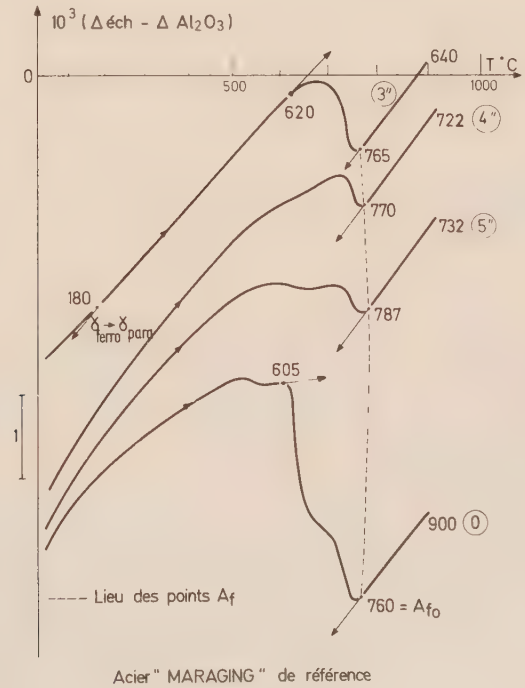


FIGURE 63. Courbes dilatométriques de l'acier "Maraging" de référence lors des réchauffages à 300°C.h^{-1} succédant aux refroidissements représentés dans la figure 56.

re d'apparition (fig. 50, courbe 4') est supérieure à celle du point M_{s_o}, nous proposons la transformation des phases M_{P_1} et $M_{R_1P_1}$ en austénite par un processus de diffusion identique au processus (I). La réaction suivante se développerait :

$$M_{P_1} \longrightarrow M_{P_1P_1} + \gamma_{P_1R_1}$$

dans laquelle :

- $M_{P_1P_1}$ est une phase martensitique de concentration en (Ni + Mo) $C_{M_{P_1P_1}}$ telle que $C_{M_{P_1P_1}} < C_{M_{P_1}} < C_o < C_{M_{R_1}}$
- $\gamma_{P_1R_1}$ est une phase austénitique de concentration en (Ni + Mo) $C_{\gamma_{P_1R_1}}$ telle que $C_{M_{P_1}} < C_{\gamma_{P_1R_1}} < C_o$

  Rappelons que C_o est la concentration de l'austénite homogène de haute température qui se transforme à M_{s_o} au cours du refroidissement à 450°C.h^{-1}.

b) Ainsi lors du refroidissement effectué à partir d'une température de réversion T_R située dans la II° étape de la transformation austénitique, seules les trois austénites :

- $\gamma_{R_1R_1}$ formée dans la I° étape entre les points A_{s_o} et I (fig.
- $\gamma'_{R_1R_1}$ et $\gamma_{P_1R_1}$ formées dans la II° étape entre les points I et T_R

se transforment par un mécanisme sans diffusion respectivement en martensites $M_{R_1R_1}$, $M'_{R_1R_1}$, et $M_{P_1R_1}$ à partir des points $M_{s_{R_1R_1}}$, $M'_{s_{R_1R_1}}$, et $M_{s_{P_1R_1}}$ tels que $M_{s_{R_1R_1}} < M'_{s_{R_1R_1}} < M_{s_o} < M_{s_{P_1R_1}}$. Expérimentalement, on observe (fig. 50, courbe 4') que les transformations martensitiques ne sont généralement pas résolues; la transformation unique débutant au point $M_{s_{P_1R_1}} > M_{s_o}$ est étalée sur un grand domaine de température. Ceci signifie que les titres des austénites $\gamma_{R_1R_1}$, $\gamma'_{R_1R_1}$ et $\gamma_{P_1R_1}$ ne sont pas nettement définis, mais s'étalent sur un grand domaine de composition.

c) Le fait d'observer - au cours de refroidissements succèdant à des chauffes arrêtées dans la II° étape de la transformation austénitique (entre les températures I - A_{f_o} (Fig. 50, courbes 3', 4') - des points $M_{s_{P_1 R_1}}$ supérieurs au point M_{s_o} est lié à la présence de molybdène.

Nous avons montré que l'écart ($M_{s_{P_1R_1}} - M_{s_o}$) augmente avec la teneur en molybdène pour des alliages dont le rapport Ni/Fe est constant et dont la II° étape de la transformation austénitique se traduit par une contraction peu accusée du type I - A_{f_o} (fig. 50, courbe 0).

d) Lors des cycles de réchauffage (par exemple fig. 61, courbe 4"), il n'est pas possible de préciser les points respectifs de transformation des martensites $M_{R_1R_1}$, $M'_{R_1R_1}$, et $M_{P_1R_1}$ en austénite, la courbe présentant une courbure trop importante. Par contre le point A_f est observé à une température légèrement supérieure à celle du point A_{f_o}, ce qui confirme la fin de transformation en austénite de martensite appauvrie en (Ni + Mo), fig. 61, courbe 4"); la température du point A_f est d'autant plus élevée que le point $M_{s_{P_1R_1}}$ est lui-même situé plus haut lors du refroidissement antérieur (fig. 61, courbes 3", et 4").

e) Lors des cycles de réchauffage, il faudrait également tenir compte de l'hétérogénéité de composition par formation de zones dans les phases $M_{R_1R_1}$, $M'_{R_1R_1}$ et $M_{P_1R_1}$ avant d'atteindre le point $A_{s_{R_1}}$; hétérogénéité analogue à celle de la phase martensitique M_o avant le point A_{s_o}.

f) Le fait d'observer - au cours des refroidissements consécutifs à des chauffes arrêtées à des températures supérieures à celle du point A_{f_o} (fig. 50, courbe 5') - des points M_s encore supérieurs au point M_{s_o} indique que l'austénite (seule phase présente après A_{f_o}) présente encore une grande hétérogénéité de composition, ce qui justifie d'homogénéiser à haute température (1000°C) des alliages avant toute étude ultérieure.

g) Dans le cas de l'acier "Maraging" industriel de référence, nous avons indiqué que -lors des refroidissements consécutifs aux chauffes arrêtées dans la II° étape de la transformation austénitique - les points

M_s observés étaient soit légèrement inférieurs, soit égaux au point M_{s_o}. Dans le cas de cet alliage, pour lequel lors d'une chauffe à 300°C.h^{-1} une hétérogénéité de composition se développe également avant le point A_{s_o} (chapitre II, paragraphe II-4), une étude (69) a montré que la vitesse de refroidissement avait une influence sur la température de M_s. En effet si l'alliage - après avoir été chauffé à la vitesse de 300°C.h^{-1} dans la II° étape de la transformation austénitique - est refroidi à la vitesse de 800°C.min^{-1} la température de M_s est supérieure à celle de M_{s_o}.

Pour les deux alliages Fe Ni Co Mo et Fe Ni Mo étudiés ci-dessus, la vitesse de refroidissement influe aussi sur la température de M_s. En effet pour des chauffes effectuées à la vitesse de 300°C.h^{-1} arrêtées à des températures situées dans la II° étape de la transformation austénitique, on observe lors des refroidissements à la vitssse de 800°C.min^{-1} des points M_s légèrement supérieurs à ceux observés lors du refroidissement à la vitesse de 300°C.h^{-1}.

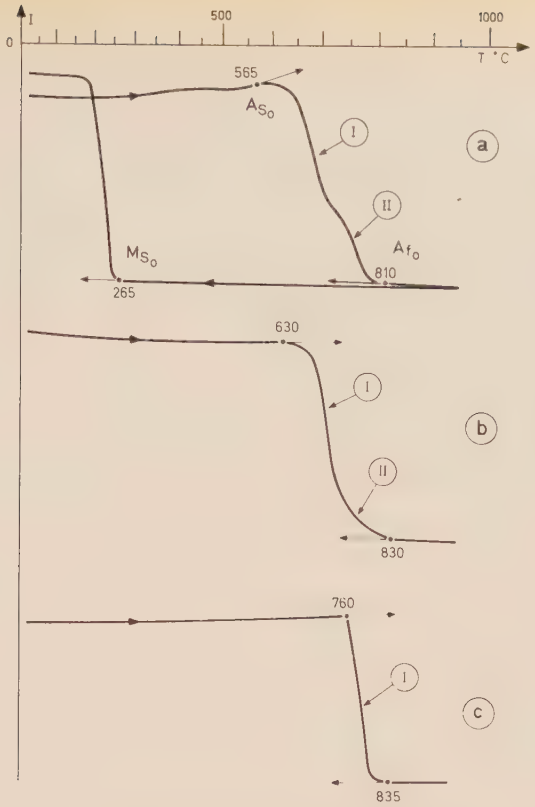
En conclusion, pour les alliages contenant du molybdène, une homogénéisation entre les titres des différentes phases présentes à la température de réversion se produit partiellement lors du refroidissement à la vitesse de 450°C.h^{-1}. Les schémas d'évolution proposés pour les alliages Fe Ni Co Mo et Fe Ni Mo (fig. 98)-valables aussi pour l'évolution de l'acier "Maraging" industriel- n'ont pas tenu compte de la faible homogénéisation qui accompagne le refroidissement.

III - 4 - 3 - 3. Expériences complémentaires

Deux séries d'expériences ont tenté de montrer combien le processus de diffusion est prépondérant avant et pendant la transformation austénitique dans le cas des alliages Fe Ni Co Mo et Fe Ni Mo.

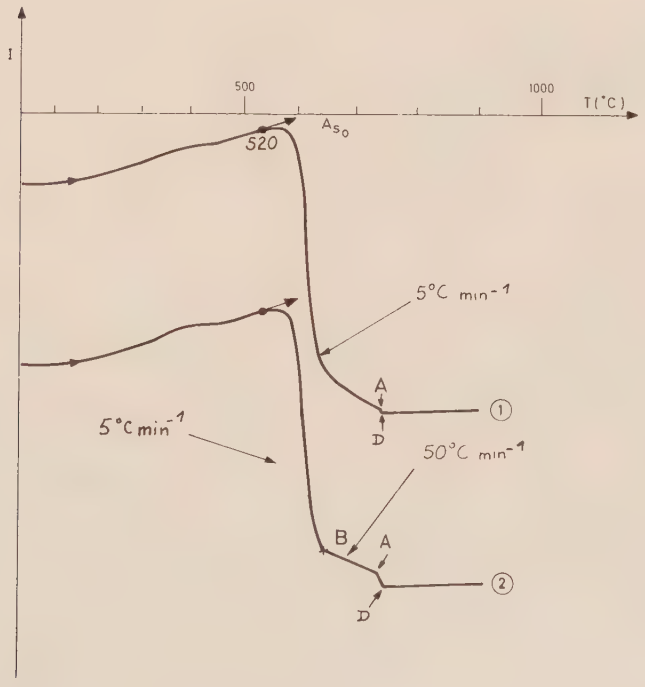
III - 4 - 3 - 3 - 1. Variation de la vitesse de chauffe entre 20 et 950°C.

La comparaison des courbes dilatométriques et thermo-



67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

FIGURE 64. Courbes thermomagnétométriques de l'alliage Fe Ni Co Mo à différentes vitesses de chauffe
a) chauffe et refroidissement à 300°C.h^{-I}, entre 20 et 975°C
b) chauffe à 50°C.min^{-I} entre 20 et 975°C
c) chauffe à 600°C.min^{-I} entre 20 et 975°C



74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo

FIGURE 65. Courbes thermomagnétométriques de l'alliage Fe Ni Mo
I) à la vitesse uniforme de 5°C.min^{-I}
2) en modifiant la vitesse de chauffe à partir du point B

magnétiques à diverses vitesses de chauffe (fig. 64) montre l'existence de deux étapes aux vitesses moyennes de chauffe ($300°C.h^{-1}$ ou $50°C.min^{-1}$). La transformation austénitique débute à une température d'autant plus élevée que la vitesse de chauffe est plus grande (tout au moins pour la gamme de vitesse utilisée). La température de fin de transformation austénitique s'élève également (mais de façon beaucoup moins importante que la température de début de transformation) avec la vitesse de chauffe croissante. Ces résultats sont en accord avec ceux de GOLDBERG (72) observés sur l'acier "Maraging" industriel. Plus la vitesse de chauffe est grande, plus la diffusion avant A_{s_o} est minimisée et plus la différence de concentration en (Ni + Mo) entre les phases M_{P_1} et M_{R_1} (formées avant A_{s_o}) est faible, d' où une transformation austénitique s'effectuant en une étape unique.

III - 4 - 3 - 3 - 2. Variation de la vitesse de chauffe à partir de la température correspondant à la fin de la I° étape.

Les courbes thermomagnétiques de la fig. 65 montrent que l'accélération de la vitesse de chauffe ($50°C.min^{-1}$) à partir du point B entraîne une augmentation très importante (2 à 3 fois) de l'amplitude de l'anomalie AD qui traduit la transition ferro. ⟶ para. de la phase $M_{P_1P_1}$ formée à partir de la phase M_{P_1} dans la II° étape de la transformation austénitique. Quand la vitesse de chauffe est accélérée à partir du point B, la diffusion des éléments entre les phases $M_{P_1P_1}$ et $\gamma_{P_1R_1}$ est pratiquement inopérante dans

la II° étape. A partir de la température A, il reste donc une plus grande quantité de phase $M_{P_1P_1}$ qui subit alors la transition magnétique, puis se transforme en austénite à des températures supérieures à celle du point D sans variation notable de l'intensité d'aimantation I, puisque les deux états initiaux et finaux sont paramagnétiques.

III - 5. Comportement des alliages à base Fe - Ni au cours de cycles thermiques cumulés

Pour les différénts alliages binaires, ternaires et quaternaires, nous avons montré qu'au terme du refroidissement consécutif à une simple chauffe arrêtée à différentes températures dans le domaine de la transformation austénitique, il était possible de stabiliser partiellement de l'austénite à la température ambiante. Afin de confirmer les interprétations proposées dans le paragraphe III-4, nous avons soumis différents alliages à des cycles thermiques cumulés. L'étude a été effectuée sur les quatre alliages suivants, pour lesquels après homogénéisation dans le domaine γ , la transformation martensitique est complète à 20°C :

78,34 Fe - 21,66 Ni

78,24 Fe - 16,76 Ni - 5,00 Mo

66,6 Fe - 18,4 Ni - 15,0 Co

67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

Les cycles thermiques ont été effectués aux vitesses de chauffe de 300°C. h^{-1} et de refroidissement de 450°C.h^{-1}.

Nous distinguerons pour les alliages ternaires et quaternaires, le cas de cyclages effectués respectivement dans chacune des deux étapes de la transformation austénitique.

III - 5 - 1. Cycles thermiques cumulés effectués à des températures comprises dans la I° étape de la trans-

formation austénitique (où dans l'étape unique mise en évidence dans le cas de l'alliage Fe Ni)

Les courbes dilatométriques des alliages Fe - Ni et Fe - Ni - Mo cyclés entre 20°C et respectivement 562 et 670°C (fig. 66 et 67) montrent :

a) qu'au cours du premier cycle, lors du refroidissement 1' , on retrouve un point M_s inférieur à M_{s_o} .

b) qu'avec le nombre croissant de cycles, il se produit :

- une diminution de la température des points A_s et M_s .
- une diminution des amplitudes des transformations austénitiques et martensitiques
- la non observation à partir de la deuxième chauffe (2) de l'anomalie notée (A) associée uniquement à une relaxation partielle de la martensite dans le cas de l'alliage Fe - Ni. (chapitre II, paragraphe II-1-2) . Par analyse dilatométrique, il est normal lors de la chauffe (2) que l'anomalie (A) ne soit plus visible. En effet, la quantité de martensite qui est formée au cours du refroidissement 1' et qui subit au cours de cette chauffe (2) une relaxation, est très inférieure à celle formée lors du refroidissement (0') - pour laquelle, lors de la chauffe (1), la relaxation n'était déjà marquée que par une légère contraction (A) . Par contre, paranalyse thermomagnétique, nous avons vérifié que la relaxation de la martensite se produit effectivement lors des chauffes (2), (3) et (4).

Les figures 66 et 67 montrent que les mêmes effets sont observés pour les alliages Fe - Ni et Fe - Ni - Mo cyclés dans la première étape (I) de la transformation austéniqique. Nous avons par ailleurs vérifié pour les alliages Fe - Ni-- Co et Fe - Ni - Co - Mo la similitude des phénomènes observés dans cette première étape.

Des observations expérimentales précèdentes, nous pouvons déduire les

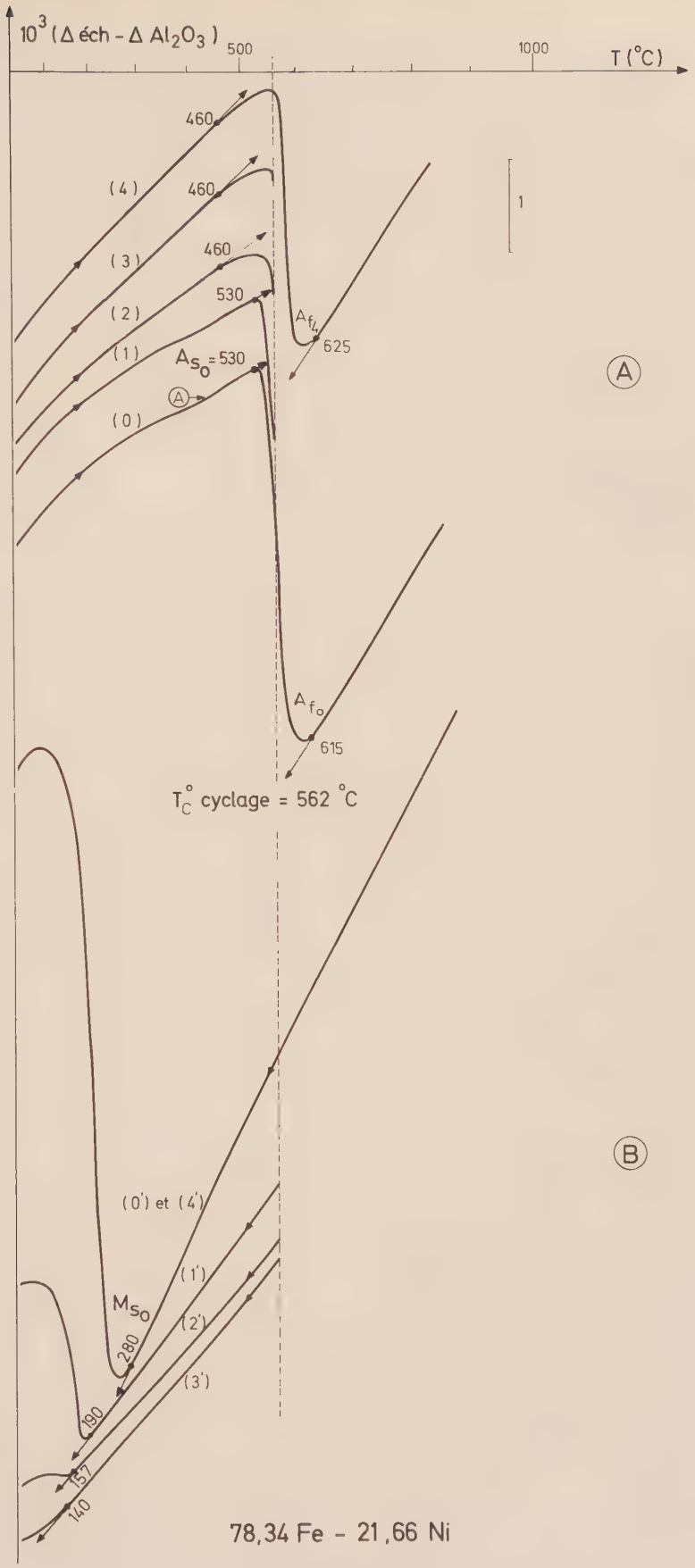


FIGURE 66. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni lors de cycles thermiques cumulés effectués jusqu'à la même température dans le domaine de la transformation austénitique

A) chauffe à 300°C.h-I

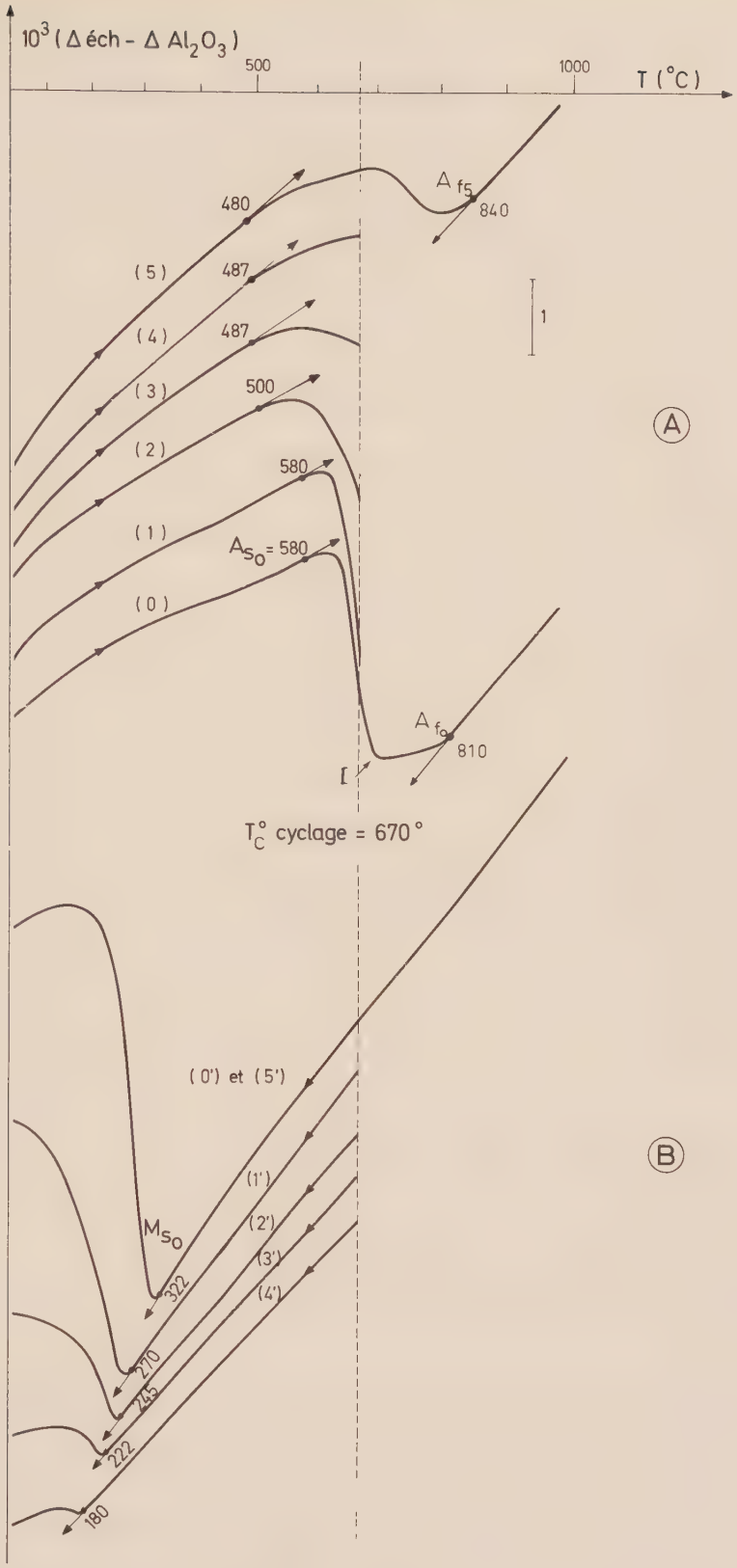
B) refroidissement à 450°C.h-I

résultats suivants :

a) la transformation - impliquant un mécanisme de diffusion - de la martensite en austénite lors de la I° étape se répète au cours des cycles successifs suivant le schéma de la fig. 96. Ce schéma est établi pour l'alliage Fe Ni pour lequel la concentration $C_{\gamma_{R_1}}$ à partir de laquelle l'austénite est stabilisée à la température ambiante est de 26 % pds Ni. Pour les autres alliages ternaires et quaternaires, cette teneur que nous appelerons C_K est différente; sur le schéma Fig. 97 ci-, nous avons également indiqué la limite de composition C_L à 20°C au dessus de laquelle on n'observe plus que de l'austénite. Nous rappelerons que :

- lors de la première chauffe (1) jusqu'à la température T_C située dans l'étape unique (alliage Fe Ni) ou dans la I° étape (alliages ternaires et quaternaires) de la transformation austénitique, la martensite initiale de titre en nickel C_o se décompose en deux phases de type M_{P_1} et γ_{R_1} respectivement appauvrie et enrichie en nickel. Les quantités et les titres de ces deux phases évoluent lors de la transformation austénitique entre A_{s_o} et T_C, suivant un schéma semblable à celui d'un diagramme d'équilibre (fig. 94).
- au cours du refroidissement, à la vitesse de 450°C.h^{-1}, l'évolution des titres des phases M_{P_1} et γ_{R_1} est nulle pour les alliages Fe Ni et Fe Ni Co et faible pour les alliages Fe Ni Mo et Fe Ni Co Mo (paragraphes III-3 et III-4-3-2-g)

b) Le schéma d'évolution de la fig. 96 montre que l'austénite stabilisée à 20°C s'enrichit en nickel avec le nombre croissant de cycles cumulés. Au bout d'un certain nombre de cycles, la phase γ est assez enrichie pour ne plus donner lieu à la transformation $\gamma \longrightarrow M$ au refroidissement. La quantité d'austénite retenue à l'ambiante demeure alors pratiquement constante (fait confirmé par analyse radio-



78,24 Fe - 16,76 Ni - 5,00 Mo

FIGURE 67. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni Mo lors de cycles thermiques cumulés effectués jusqu'à la même température dans la I° étape de la transformation austénitique

A) chauffe à 300°C.h-I

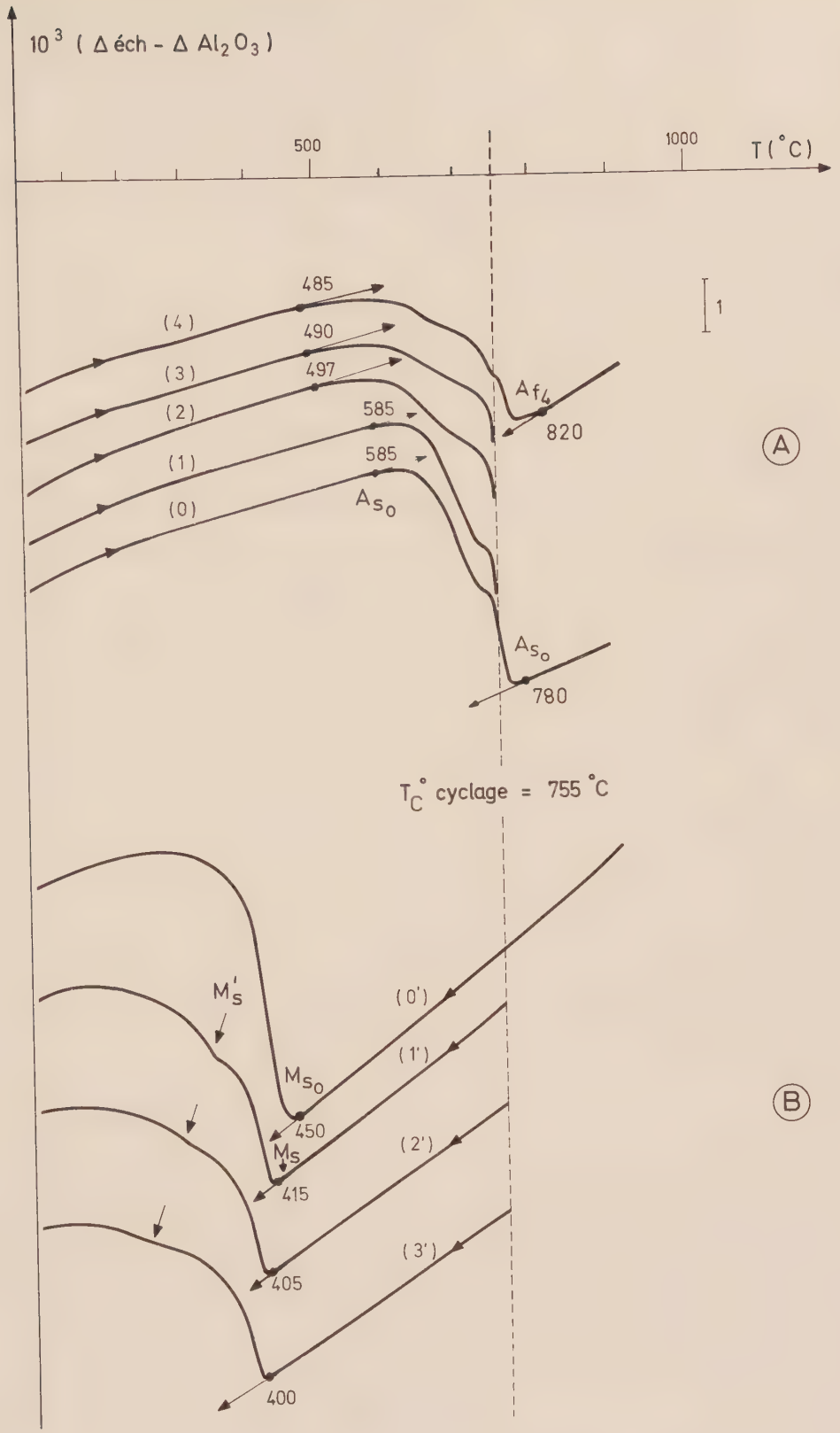
B) refroidissement à 450°C.h-I

cristallographique) La microscopie optique montre que la structure est alors constituée de fines lamelles d'orientations différentes (fig. 70). Ces lamelles ne traduisent pas de variation de composition, puisqu'une analyse à la microsonde de CASTAING à 20°C de l'échantillon cyclé trois fois n'a pas révélé de variation sensible de titre en nickel.

c) Lors du dernier cycle de chauffe (noté (4) Fig. 66 alliage Fe Ni et (5) fig. 67 alliage Fe Ni Mo), les phases du type M_{P_1} se transforment en austénite à partir d'une température légèrement supérieure à T_C, ce qui signifie que leur titre en nickel est toujours au moins légèrement inférieur à celui C_o de la martensite initiale. Pour l'alliage Fe Ni Mo, fig. 67 courbe (5), ces phases martensitiques appauvries en nickel se transforment en austénite avec une contraction bien plus accusée que celle accompagnant la transformation de la phase M_{P_1} seule formée entre les points A_{s_o} et I, courbe (0). Ceci s'explique par la quantité croissante des phases du type M_{P_1} formée en fonction du nombre croissant de cycles, à partir des phases austénitiques du type γ_{R_1}.

III - 5 - 2. Cyles thermiques cumulés effectués à des températures comprises dans la II° étape de la transformation austénitique (alliages ternaire et quaternaire)

Les fig. 68 et 69 reproduisent les courbes dilatométriques des alliages Fe Ni Co et Fe Ni Mo, lors de cycles effectués entre 20°C et respectivement 755 et 742°C. Dans le cas de l'alliage Fe Ni Co, la température de 755°C a été choisie en raison de la meilleure résolution des deux transformations martensitiques observées à partir des points M'_s et M_s lors du refroidissement (1'). Dans le cas de l'alliage Fe Ni Mo, le dédoublement de la transformation martensitique est peu marqué mais néanmoins visible sur la fig. 69, courbe (1').



66,6 Fe - 18,4 Ni - 15,0 Co

FIGURE 68. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni Co lors de cycles thermiques cumulés effectués jusqu'à la même température dans la 2° étape de la transformation austénitique

A) chauffe à 300°C.h-I

B) refroidissement à 450°C.h-I

a) pour ces deux alliages le nombre croissant de cycles provoque une diminution progressive des amplitudes des transformations austénitique et martensitique.

b) On retrouve la grande différence de comportement de ces deux alliages - en ce qui concerne la variation de M_s par rapport à M_{s_o} - lors de refroidissements succèdant à des chauffes arrêtées dans la II° étape de la transformation austénitique.

Il faut en effet distinguer les alliages Fe Ni Co des alliages Fe Ni Mo

III - 5 - 2 - 1. Pour l'alliage Fe Ni Co, lors du refroidissement (1') fig. 68 , la transformation martensitique est nettement dédoublée ; les points M_s et M'_s sont toujours inférieurs au point M_{s_o}. Le nombre croissant de cycles cumulés provoque toujours un dédoublement de la transformation martensitique en deux points M_s et M'_s decroissant progressivement. De ces faits on peut déduire les résultats suivants : (schéma de la fig. 97).

a) Au cours de la première chauffe (1), voir paragraphe III-4-2, jusque dans la première étape de la transformation austénitique, il apparaît entre A_{s_o} et T une austénite du type γ_{R_1} présentant une hétérogénéité de composition; puis dans la deuxième étape de la transformation austénitique, entre les points D et T_C, il se forme de l'austénite γ'_{R_1} présentant aussi une variation de composition.

b) Lors du refroidissement (1'), à la vitesse de $450°C.h^{-1}$, les titres des phases γ_{R_1} et γ'_{R_1} n'évoluent pratiquement pas. Les phases γ'_{R_1} et γ_{R_1} se transforment en martensites M'_{R_1} et M_{R_1} respectivement aux points $M'_{s_{R_1}}$ et $M_{s_{R_1}}$ inférieures au point M_{s_o}. Si les compositions des austénites γ'_{R_1} et γ_{R_1} sont supérieures :

- à la limite C_K , séparant le domaine martensitique du domaine biphasé ($M + \gamma$) du diagramme ternaire métastable une partie de l'austénite est stabilisée à 20°C.
- à la limite C_L, séparant à 20°C le domaine biphasé ($M + \gamma$) du domaine austénitique, toute l'austénite est stabilisée

à 20°C.

c) Lors de la deuxième chauffe (2), les martensites M_{R_1} et M'_{R_1} doivent se transformer en austénites $\gamma_{R_1R_2}$ et $\gamma'_{R_1R_2}$ respectivement aux points $A_{s_{R_1}}$ et $A'_{s_{R_1}}$ inférieurs au point A_{s_o}. En fait le point $A'_{s_{R_1}}$ n'est pas visible, les deux transformations ne sont pas résolues et on observe une transformation unique étalée en température. Les phases $M_{R_1P_2}$ et $M'_{R_1P_2}$ (formées à partir des martensites M_{R_1} et M'_{R_1} en même temps que les phases $\gamma_{R_1R_2}$ et $\gamma'_{R_1R_2}$) sont moins appauvries en nickel que la phase M_{P_1} (formée lors de la première chauffe en même temps que la phase γ_{R_1} à partir de la martensite initiale M_o). Les phases $M_{R_1P_2}$ et $M'_{R_1P_2}$ doivent donc se transformer en austénite à des températures inférieures à la température D. La courbe (2) de la fig. 68 montre que les transformations des phases $M_{R_1P_2}$ et $M'_{R_1P_2}$ ne sont pas résolues.

d) Lors du refroidissement (2'), suivant le schéma de la fig. 97, les austénites de type $\gamma_{R_1R_2}$ formées par filiation respectivement à partir des phases M_{P_1} et γ_{R_1}, sont plus enrichies en nickel que l'austénite γ'_{R_1} et commencent à se transformer en martensite aux points $M_{s'_{R_1R_2}}$ et $M_{s_{R_1R_2}}$ tels que :

$$M_{s_o} > M'_{s_{R_1}} > M'_{s_{R_1R_2}} > M_{s_{R_1}} > M_{s_{R_1R_2}}$$

e) Au cours des chauffes (n) et des refroidissemnts (n'), les processus précédents d'évolution des martensites et des austénites se répètent; ces phases présentant des étalements de composition de plus en plus importants, ce qui justifie les transformations de ces phases sur des domaines de température de plus en plus grands.

III - 5 - 2 - 2. Pour l'alliage Fe Ni Mo, lors du refroidissement (1') fig 69 , on observe une transformation martensitique très mal dédoublée de point M_s supérieur à M_{s_o}. Avec le nombre croissant de cycles cumulés on note :

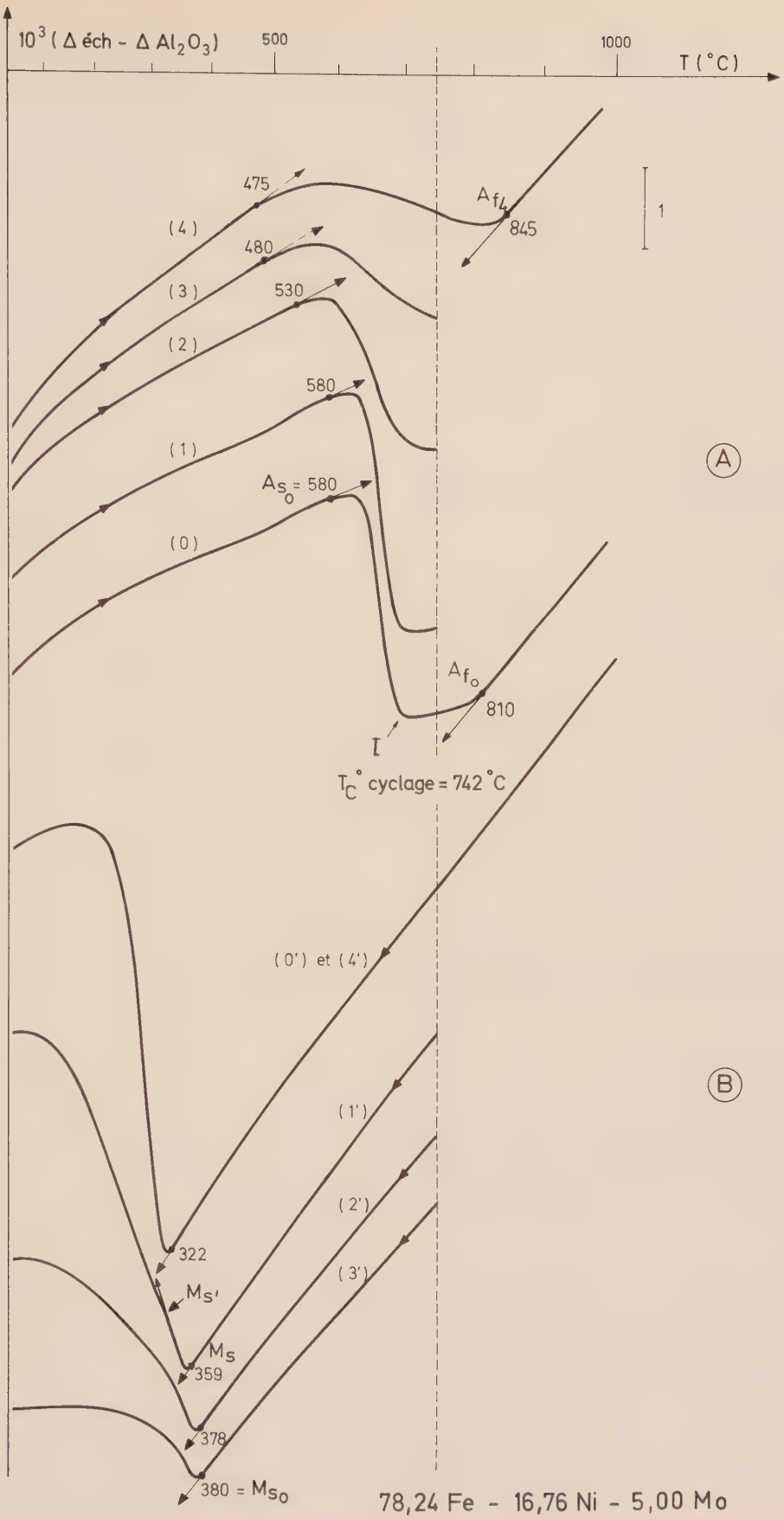


FIGURE 69. Courbes dilatométriques de l'alliage Fe Ni Mo lors de cycles thermiques cumulés effectués jusqu'à la même température dans la 2° étape de la transformation austénitique

A) chauffe à 300°C.h^{-I}

B) refroidissement à 450°C.h^{-I}

a) une transformation martensitique étalée sur un domaine de température important (de l'ordre de 300 - 400°C), dont le point M_s augmente et tend vers une limite.

b) Une transformation austénitique qui est de moins en moins dédoublée (A_{s_o} - I - T_C) et s'étale sur un domaine de température de plus en plus important. La température de début de la transformation austénitique diminue et tend vers une limite.

De ces observations expérimentales, on peut déduire les résultats suivants (schéma représenté fig. 98) :

a) Au cours de la première chauffe (1) - comme nous l'avons indiqué au paragraphe III-4-3-2 - dans la II° étape de la transformation austénitique entre les températures I et T_C, les phases martensitiques appauvries en (Ni + Mo), soit :

- M_{P_1} (formée avant le point A_{s_o})
- $M_{R_1P_1}$ (formée à partir de M_{R_1} dans la I° étape, entre les points A_{s_o} et I)

se transforment en austénite toujours suivant le même processus de diffusion (I).

b) Au cours du refroidissement (1'), seules les austénites $\gamma_{P_1R_1}$ $\gamma'_{R_1R_1}$ et $\gamma_{R_1R_1}$ se transforment en martensites $M_{P_1R_1}$, $M'_{R_1R_1}$ et $M_{R_1R_1}$, respectivement aux points $M_{s_{P_1R_1}} > M_{s_o}$ et $M_{s'_{R_1R_1}}$, $M_{s_{R_1R_1}} <$ au point M_{s_o}.

c) au cours de la deuxième chauffe (2), entre 20°C et la température de réversion, des zones riches en molybdène se forment au sein des martensites $M_{R_1R_1}$, $M'_{R_1R_1}$ et $M_{P_1R_1}$, conduisant à une nouvelle hétérogénéité de composition (analogue à celle observée en analyse thermique différentielle dans le cas de la martensite initiale M_o). Les phases $M_{R_1R_1R_2}$ et $M'_{R_1R_1R_2}$ se transforment en austénite à partir du point $A_{s_{R_1R_1R_2}} < A_{s_o}$.

La phase $M_{P_1R_1R_2}$ se transforme à une température supérieure à celle du point $A_{s_{R_1R_1R_2}}$. En fait la courbe (2) de la fig. 69 indique une transformation unique de ces différentes martensites étalée sur un domaine de température de 150°C environ. Ce fait témoigne de la dispersion des titres de ces différentes martensites. La deuxième étape (II) de la transformation austénitique de ces différentes martensites entre les températures I' (impossible à définir avec précision) et T_C est également mal définie.

d) Au cours du refroidissement (2'), les phases austénitiques qui se transforment en martensite présentent un très grand étalement de composition de part et d'autre de la composition C_o, d'où l'observation d'une transformation débutant au point $M_{s_{P_1R_1P_2R_2}} = 378°C \rangle M_{s_{P_1R_1}} = 359°C$.

e) Au cours des chauffes n et des refroidissements n' successifs, les processus d'évolution précèdents se répètent en ce qui concerne les différentes martensites et austénites; ces phases présentent des étalements de composition de plus en plus importants, ce qui justifie les transformations de ces phases sur des domaines de température croissants. A partir du deuxième cycle, le schéma d'évolution est très complexe (fig. 98).

f) Lors du dernier cycle de réchauffage (fig. 69, courbe 4), on observe le point A_{f_4} à une température supérieure à celle du point A_{f_o} ; ce fait traduit la fin de la transformation en austénite des phases du type $M_{P_1P_1}$ très appauvries en (Ni + Mo).

g) Dans la fig. 71 b et c sont respectivement représentées la structure micrographique de l'alliage Fe Ni Mo observée après le refroidissement 3' (fig. 69) et celle de l'alliage Fe Ni Co après le refroidissement 3'(fig. 68). La structure de l'allia-

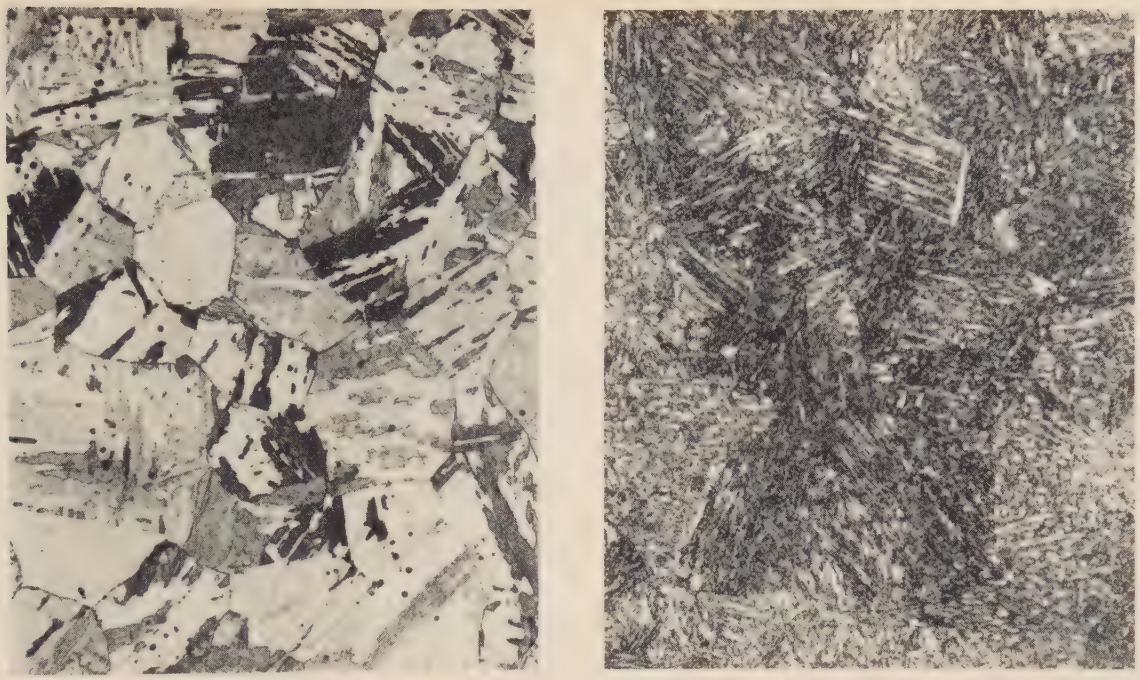


FIGURE 70. Structures micrographiques de l'alliage 78,34 Fe - 2I,66 Ni (X I05)
a) après le traitement de frittage de 2 heures à I400°C
b) après les 3 cycles entre 20 et 562°C

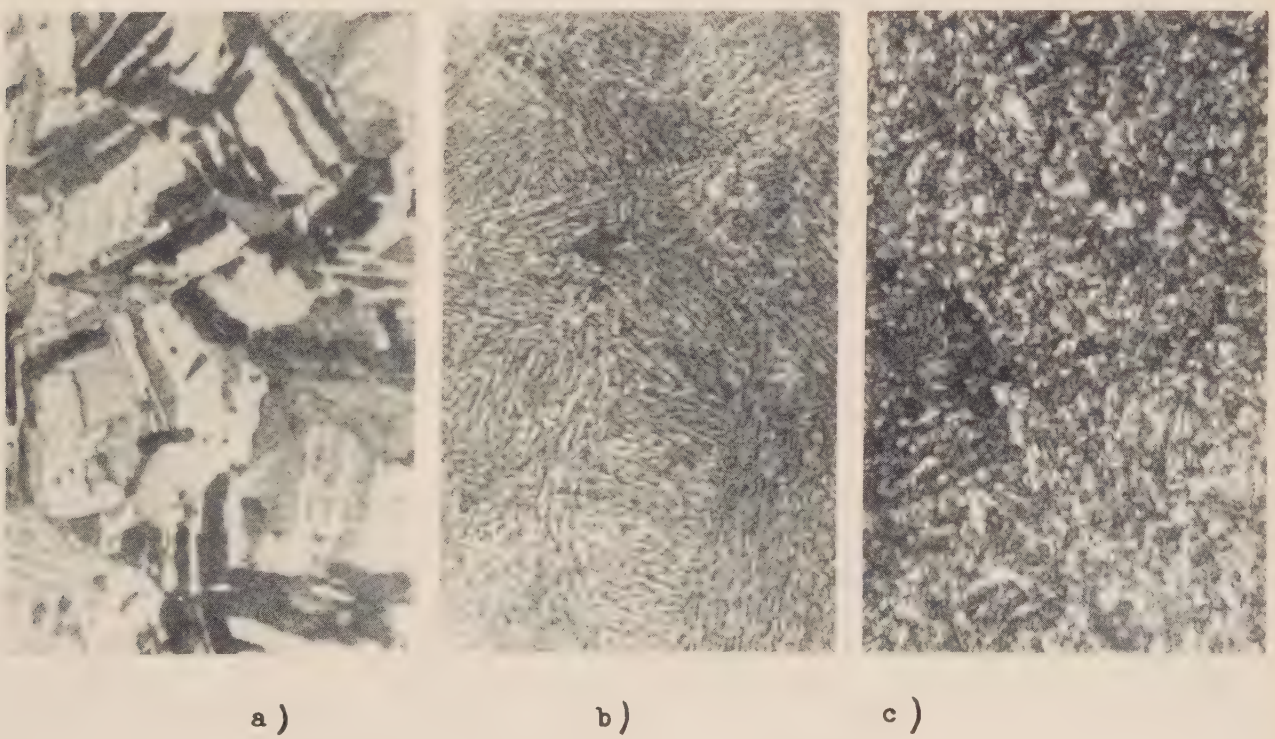


FIGURE 7I. Structures micrographiques des alliages
a) 78,2 Fe - I6,8 Ni - 5,0 Mo après le traitement de frittage de 2 heures à I400°C (X 2I0)
b) 78,2 Fe - I6,8 Ni - 5,0 Mo après les 3 cycles entre 20 et 742°C (X I050)
c) 66,6 Fe - I8,4 Ni - I5,0 Co après les 3 cycles entre 20 et 755°C (X I050)

ge Fe Ni Mo est constituée de fines lamelles; par contre celle de l'alliage Fe Ni Co est constituée à la fois de fines lamelles et de petits domaines aux contours mal définis même à fort grossissement. Comme pour l'alliage Fe Ni, ces structures ne sauraient être révélatrices du mécanisme mis en jeu lors de la transformation $M \longrightarrow \gamma$.

L'interprétation que nous proposons, impliquant un rôle prépondérant des phénomènes de diffusion au cours de la chauffe à la vitesse modérée de $300°C.h^{-1}$ des différents alliages Fe Ni, Fe Ni Co, Fe Ni Mo, Fe Ni Co Mo, est en accord avec les travaux de KRAUSS et COHEN effectués sur l'alliage 67 Fe - 33 Ni (56). Pour cet alliage, l'enrichissement de l'austénite en nickel au cours de cycles thermiques cumulés, arrêtés à une température légèrement supérieure à A_{f_o} et effectués à $300°C.h^{-1}$, a été confirmée par la variation du paramètre de l'austénite (73).

CHAPITRE IV

ETUDE DU REVENU DES ALLIAGES Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co-Mo

Dans ce chapitre, nous étudierons principalement le comportement - avant d'atteindre le point A_{s_o} - en conditions anisotherme et isotherme, des alliages contenant du molybdène qui sont seuls susceptibles de présenter des phénomènes de vieillissement à l'état martensitique.

IV - 1 - ESSAIS ANISOTHERMES

La figure 72 (a, b, c, d) représente les courbes R = f (T°K) depuis 4 K jusqu'à 1273 K pour les quatre alliages de référence. Le tableau IV donne les valeurs des résistivités à 4, 77 et 273 K, en 10^{-6} Ω. cm^{-1}.

TABLEAU IV

Alliages	4 K	77 K	273 K	a
78,34 Fe-21,66 Ni	16,4	19,6	30,3	≃ 1,00
70,95 Fe-19,60 Ni-9,45 Co	12,3	16,9	25,2	0,93
74,15 Fe-20,49 Ni-5,36 Mo	57,2	57,9	69;5	0,40
67,49 Fe-18,65 Ni-8,99 Co-4,87 Mo	52,7	53,1	59;0	0,27

On constate que :

- ces alliages présentent une valeur élevée de ρ qui en font des conducteurs médiocres, même à très basse température. On en déduit que le terme ρ_i (résistivité due aux impuretés et aux défauts de périodicité du réseau) est important;
- la résistivité augmente de façon très importante quand on ajoute une faible quantité de molybdène et diminue légèrement quand on ajoute du cobalt.

La teneur en impuretés des quatre alliages étant très voisine, ce sont les éléments Mo et Co ajoutés à l'alliage Fe-Ni qui modifient essentiellement la résistivité à basse température.

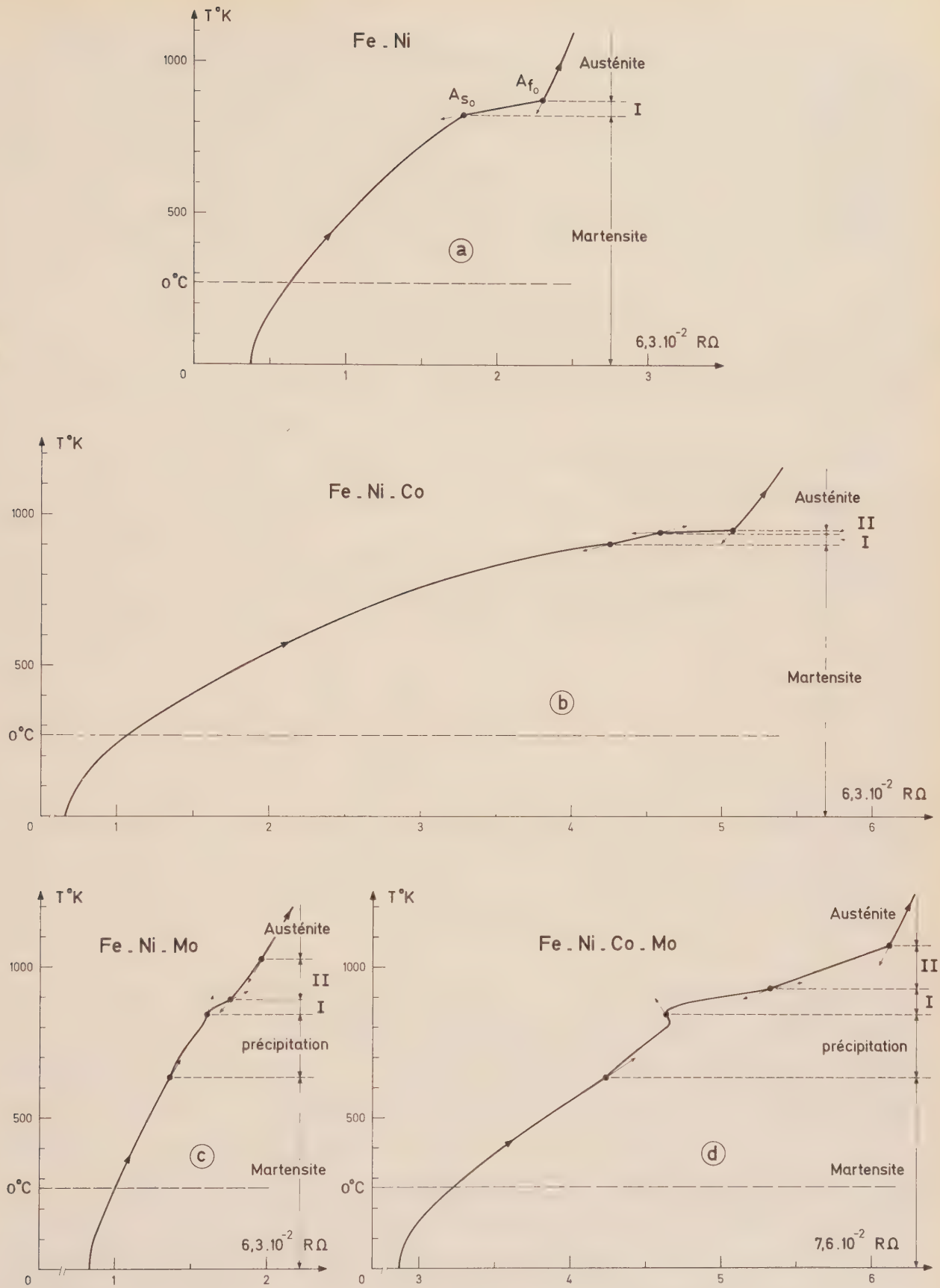


FIGURE 72. Courbes de thermorésistométrie anisotherme entre 4 et 1273°K des alliages :

a) 78,34 Fe - 21,66 Ni
b) 70,95 Fe - 19,60 Ni - 9,45 Co
c) 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo
d) 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

Le molybdène qui a un rayon atomique nettement supérieur à celui du fer et du nickel (r_{Mo} = 1,36 Å , r_{Fe_α} = 1,24 Å , r_{Ni} = 1,24 Å) en substitution dans la solution solide Fe-Ni, crée des distorsions locales du réseau sur lesquelles les ondes d'électrons de conduction sont diffusées (74). Nous verrons d'ailleurs, lors de l'étude des cinétiques de vieillissement, que la précipitation du molybdène à partir de la solution solide sursaturée entraîne une diminution de la résistivité.

Le cobalt, dont le rayon atomique est peu différent de ceux du Ni et du Fe (r_{Co} = 1,26 Å), ne crée que de faibles distorsions du réseau. Son aptitude à induire des zones d'ordre dans les alliages, explique partiellement la plus faible valeur de la résistivité mesurée.

Dans le cas de ces alliages complexes, ferromagnétiques jusqu'au point A_s, il n'est pas possible de définir de façon même approximative une valeur de la température de DEBYE.

En effet, pour des alliages ferromagnétiques (75), la variation de ρ en fonction de la température ne suit pas la relation empirique de GRÜNEISEN qui est en général bien vérifiée par les métaux purs (76).

$$\rho \propto T^5 \quad \text{aux} \quad T \ll \theta_D$$
$$\rho \propto T \quad \text{aux} \quad T \gg \theta_D$$

Entre 273°K et la température du point A_s (alliages Fe-Ni, Fe-Ni-Co) ou la température à laquelle débute la précipitation (alliages Fe-Ni-Mo, Fe-Ni-Co Mo); la variation de R en fonction de la température suit la relation $R = T^a$, dont la valeur de l'exposant a indiquée dans le tableau IV diminue de $\simeq$ 1 à 0,3 en fonction de la complexité de l'alliage.

— Dans le cas des alliages Fe Ni Mo et Fe-Ni-Co-Mo, on observe nettement (Fig. 72.c et d) dès 350°C, une diminution de la résistance traduisant la précipitation dans la martensite, puis à des températures légèrement inférieures à celle du point A_s, une diminution encore plus importante de résistance que nous n'avons pas pu interpréter.

— Suivant la complexité des alliages, la transformation austénitique s'effectue en une ou plusieurs étapes successives (Fig. 72 a → d) comme les autres méthodes d'analyses dilatométrique, thermique différentielle et thermomagnétométrique l'ont révélé (chapitre II). La transformation austénitique (qui, comme nous l'avons montré au chapitre II, s'accompagne pour tous les alliages d'une diminution de volume), se traduit par une augmentation importante de la résistance.

IV - 2. ESSAIS ISOTHERMES

IV-2-1. Résultats dilatométriques

Les courbes d'analyse dilatométrique obtenues dans la zone de vieillissement de l'alliage ternaire 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo et quaternaire 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,85 Mo sont respectivement représentées dans les figures 73 et 74.

Pour des températures de vieillissement :

- inférieures à 450°C

  Une contraction peu notable $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_T$ isotherme, de l'ordre de $0,5\ 10^{-3}$ est observée après 100 heures de vieillissement. Cette contraction de faible amplitude traduit la précipitation;

- comprises entre 450 et 500°C

  On note d'abord une faible contraction correspondant à la précipitation, puis une contraction beaucoup plus importante correspondant à la formation d'austénite de réversion;

  supérieures à 500°C

  Seule la formation d'austénite de réversion est observée.

IV-2-2. Résultats obtenus par thermorésistométrie

Les courbes obtenues pour la première fois par thermorésistométrie sur les alliages 74,15 Fe-20,49 Ni-5,36 Mo et 67,49 Fe-18,65 Ni -8,99 Co- 4,85 Mo sont respectivement représentées dans les figures 75 et 76. Nous avons porté en fait les différentes valeurs du rapport $\frac{\rho_t}{\rho_o}$ en fonction du temps t.

ρ_t étant la valeur de la résistivité au temps t à la température T du traitement de vieillissement

ρ_o étant la valeur de la résistivité au temps t = o à la température T.

IV-2-2-1. Dans le cas de l'alliage ternaire, on observe pour des températures de vieillissement :

- inférieures à 450°C, une diminution progressive et importante de

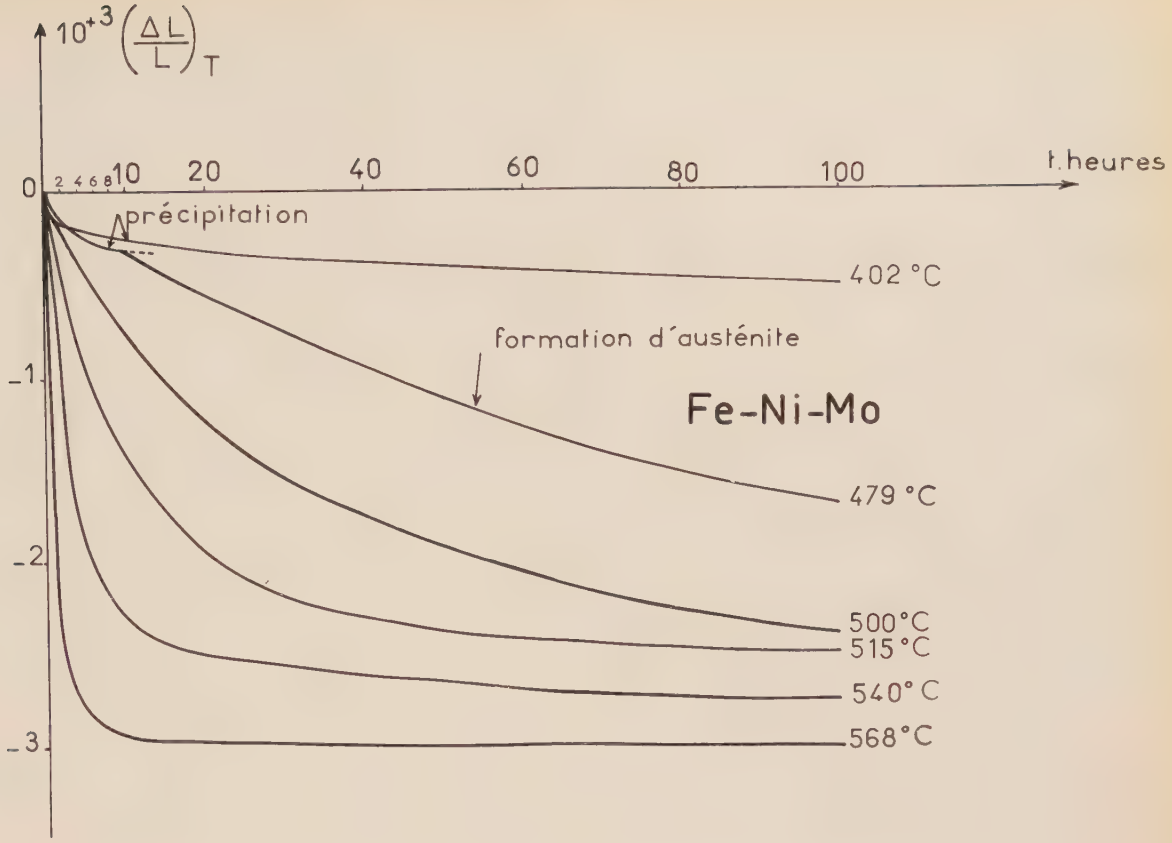


FIGURE 73. Courbes dilatométriques isothermes (sous atmosphère d'hydrogène) de l'alliage 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo

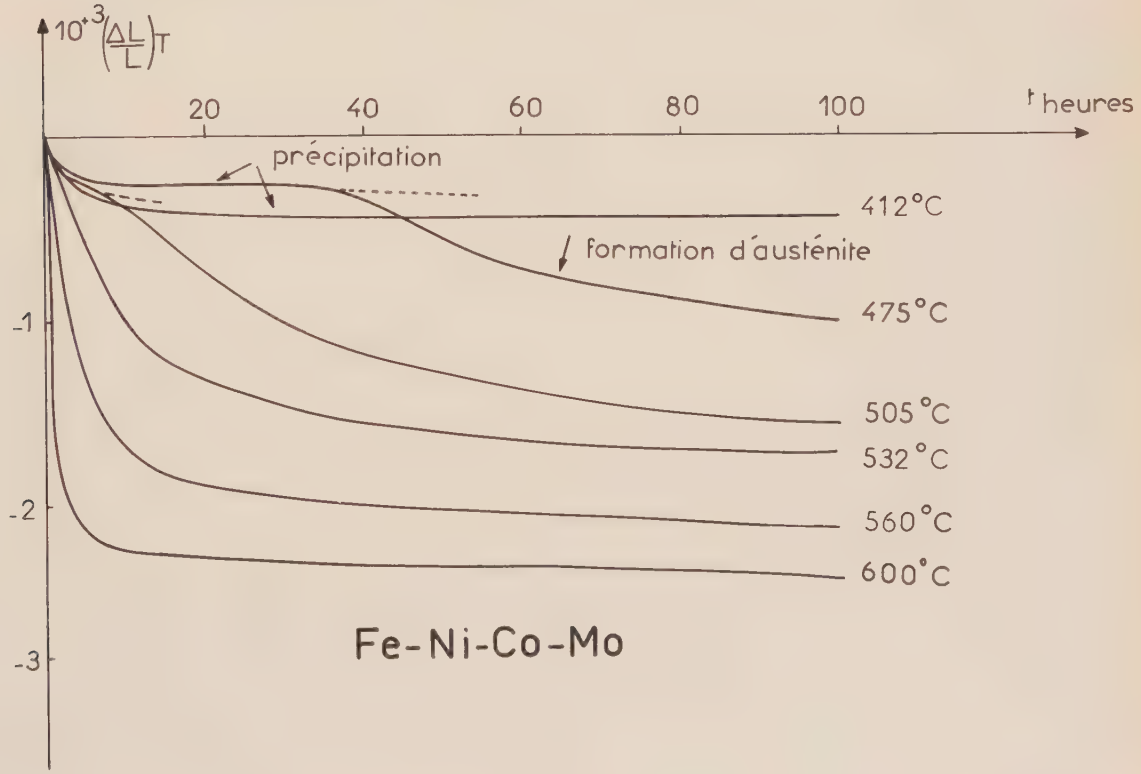


FIGURE 74. Courbes dilatométriques isothermes (sous atmosphère d'hydrogène) de l'alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

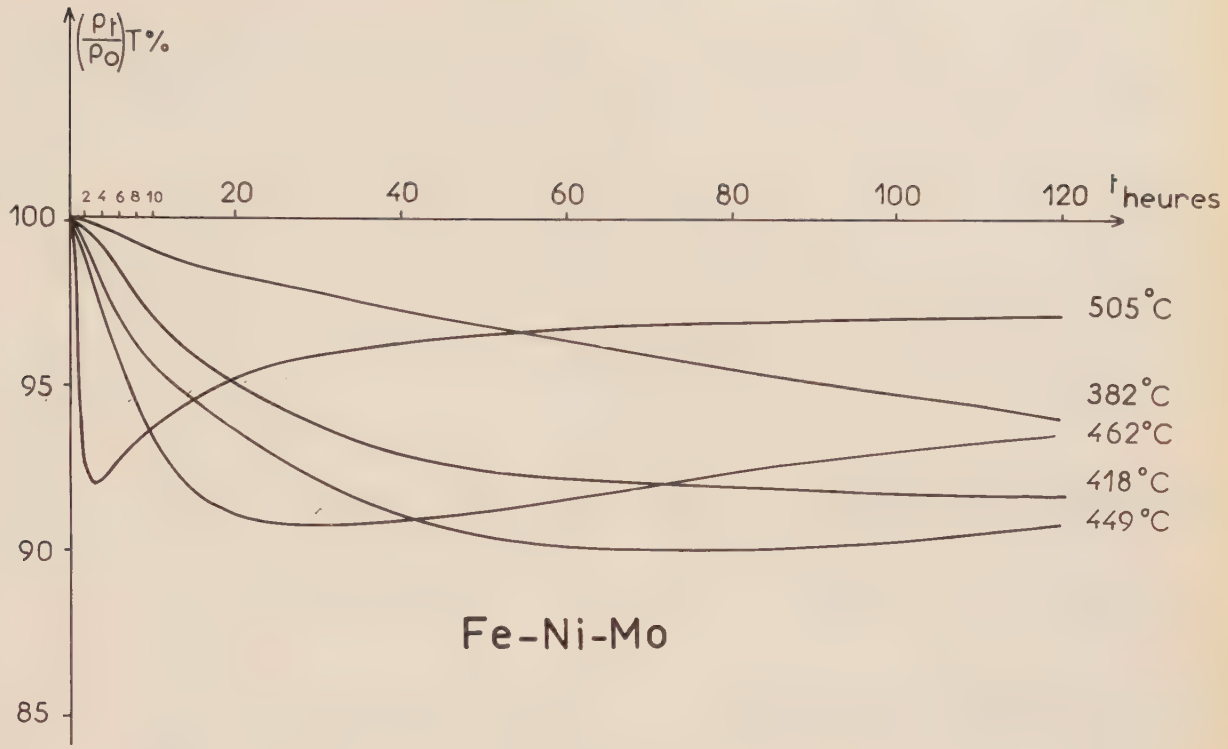


FIGURE 75. Courbes thermorésistométriques isothermes (sous atmosphère d'hydrogène) de l'alliage 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo

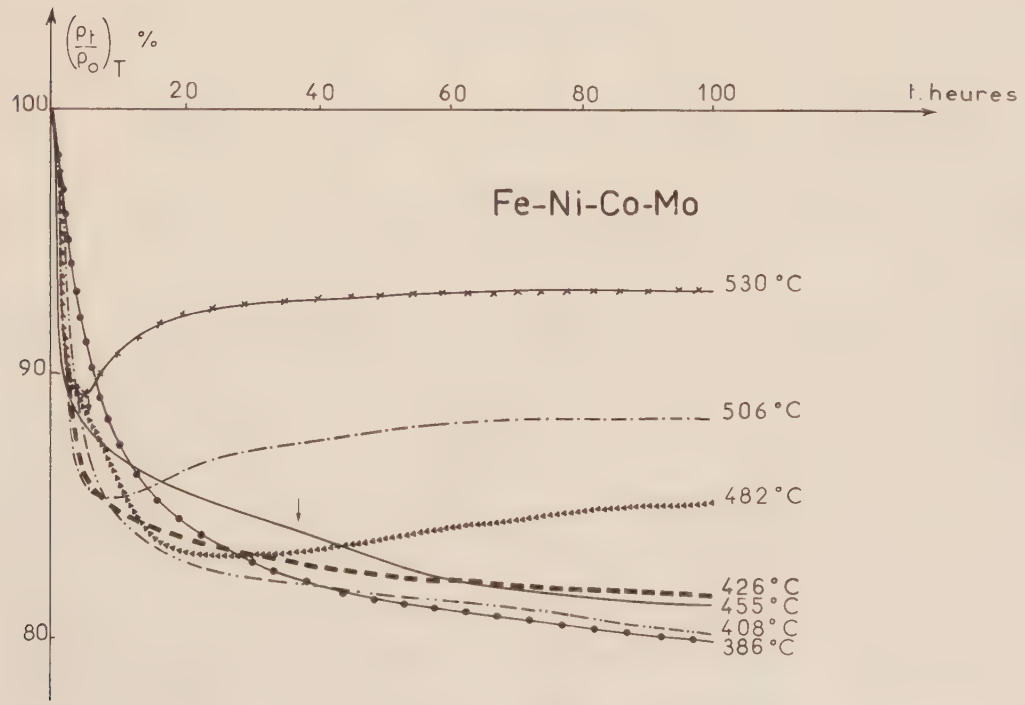


FIGURE 76. Courbes thermorésistométriques isothermes (sous atmosphère d'hydrogène) de l'alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

la résistivité qui correspond à la précipitation et qui est d'autant plus brutale que la température de vieillissement est plus élevée;

- supérieures à 450°C, une diminution brutale et importante de la résistivité suivie d'une augmentation de ce paramètre; ce dernier phénomène correspond à la formation d'austénite de réversion.

Il existe une période d'incubation (t_i) qui est de plus en plus réduite au fur et à mesure que la température de vieillissement augmente (par exemple à 370 - 380°C, $t_i \simeq 2$ à 3 heures)

IV-2-2-2. Dans le cas de l'alliage quaternaire, on observe que pour des températures de vieillissement :

- inférieures à 450°C, la précipitation s'effectue en une seule étape;

- comprises entre 450 et 500°C, la précipitation s'effectue en deux étapes. Ceci est particulièrement net pour les courbes correspondant à T = 455 ou 482°C; sur lesquelles on peut respectivement noter un net changement de pente (repéré par ↓ sur la figure 76) au bout de quelques heures ou quelques dizaines d'heures de maintien isotherme. La première étape qui correspond à la diminution de la résistivité la plus importante, est de plus en plus réduite au fur et à mesure que la température d'essai croît;

- supérieures à 500°C, la précipitation correspondant à la partie décroissante de la courbe $\frac{\rho_t}{\rho_o} = f(t)$ s'effectue de nouveau en une seule étape. La partie croissante de la courbe correspond à la formation d'austénite de réversion.

Remarque Dans le cas de l'alliage quaternaire, la diminution de la résistivité est nettement plus importante que celle observée dans le cas de l'alliage ternaire. Nous avons vérifié que (pour les alliages ternaires Fe-Ni-Mo, à rapport des pourcentages pondéraux Ni/Fe constant et égal à celui de l'acier " maraging " de référence, à teneur % en molybdène croissant de 1 à 8 % pds) la résistivité ρ diminue d'autant plus que le pourcentage du molybdène est plus grand, et que les précipités formés sont bien à base de molybdène (diffusion centrale des rayons X) . On en déduit que dans le cas de l'alliage quaternaire Fe-Ni-Co-Mo, dont la teneur en Molybdène (4,85 % pds) est voisine

de celle (5,36 % pds) de l'alliage ternaire Fe-Ni-Mo, la présence de cobalt augmente considérablement la sursaturation du molybdène dans la solution solide Fe-Ni.

IV-2-3. Résultats radiocristallographiques

Ne disposant pas d'une chambre de rayons X à haute température, nous avons suivi par diffraction X la formation d'austénite après refroidissement des alliages à 20°C. Le pourcentage d'austénite formée à partir de la martensite a été évalué à partir des intensités des raies $\{111\}$ de l'austénite et $\{110\}$ de la martensite, qui sont proportionnelles aux surfaces des pics de diffraction correspondants (déterminées par planimétrie) (95).

$$\frac{S_\gamma}{S_M} = \frac{I_\gamma}{I_M} \propto \frac{v_M^2}{v_\gamma^2} \cdot \frac{F^2\{111\}_\gamma}{F^2\{110\}_M} \cdot \frac{p\{111\}_\gamma}{p\{110\}_M} \cdot \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\right)_{\{111\}_\gamma} \cdot \left(\frac{\sin^2\theta\cos\theta}{1+\cos^2 2\theta}\right)_{\{110\}_M} \cdot \frac{C_\gamma}{C_M}$$

soit $$\frac{I_\gamma}{I_M} \propto 0{,}75 \frac{C_\gamma}{C_M}$$

d'où $$C_\gamma \propto 1.33 \frac{I_\gamma}{I_M} C_M$$

Rappelons que :

v est le volume des mailles c.c. de la phase M et c.f.c. de la phase γ

F est le facteur de structure du plan (hkl) considéré

p est le facteur de multiplicité de la famille {hkl} considérée

θ est l'angle de diffraction de Bragg pour le plan (hkl) considéré

Pour établir cette relation, nous avons supposé d'une part, que les facteurs de diffusion atomique de l'austénite et de la martensite sont identiques. En fait, lors du traitement isotherme, l'alliage par les phénomènes de diffusion tend vers l'état d'équilibre, ce qui a pour effet de différencier les titres des solutions solides désordonnées martensite et austénite en éléments Fe-Ni-Mo ou Fe-Ni-Co-Mo, donc de différencier les valeurs des facteurs de diffusion atomiques. Nous avons négligé d'autre part le pourcentage de

précipités présents dans l'échantillon. Il est en effet impossible par les rayons X d'estimer ce pourcentage car les précipités ne donnent aucun pic de diffraction X.

La courbe de la figure 77 représente la concentration en volume C_γ en fonction de la température croissante, après 100 heures de vieillissement. On remarque que pour une même température et une même durée de vieillissement, la quantité d'austénite formée est plus importante dans le cas de l'alliage ternaire Fe-Ni-Mo.

IV-3 - INTERPRETATION DES RESULTATS

IV-3.1. Cinétiques de précipitation (précision)

Les cinétiques de précipitation ont été déterminées uniquement à partir des courbes $\rho = f(t)$ en raison de la moindre précision des courbes dilatométriques : $\frac{\Delta l}{l}$ ne varie que de $0{,}5.10^{-3}$ environ au cours de la précipitation.

Remarques

a) en thermorésistométrie isotherme, dans l'expression $\rho = \frac{VS}{li}$, le rapport $\frac{S}{li}$ (que l'on peut encore exprimer par l'expression $\frac{ab}{li}$, a étant la largeur de l'échantillon et b son épaisseur) a été supposé constant. L'erreur commise est faible. En effet :

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dV}{V} + \frac{da}{a} + \frac{db}{b} - \frac{dl}{l} - \frac{di}{i}$$

Les variables étant indépendantes :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta i}{i}$$

Comme

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta l}{l} \simeq 0{,}5\ 10^{-3} \text{ (si le matériau est isotrope)}$$

$$\frac{\Delta i}{i} = 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 10^{-5}$$

On en déduit que: $\frac{\Delta\rho}{\rho} \leqslant 2{,}6\ 10^{-3}$

Compte tenu de cette approximation, la valeur de ρ est donc directement proportionnelle à la d.d.p. enregistrée en fonction du temps.

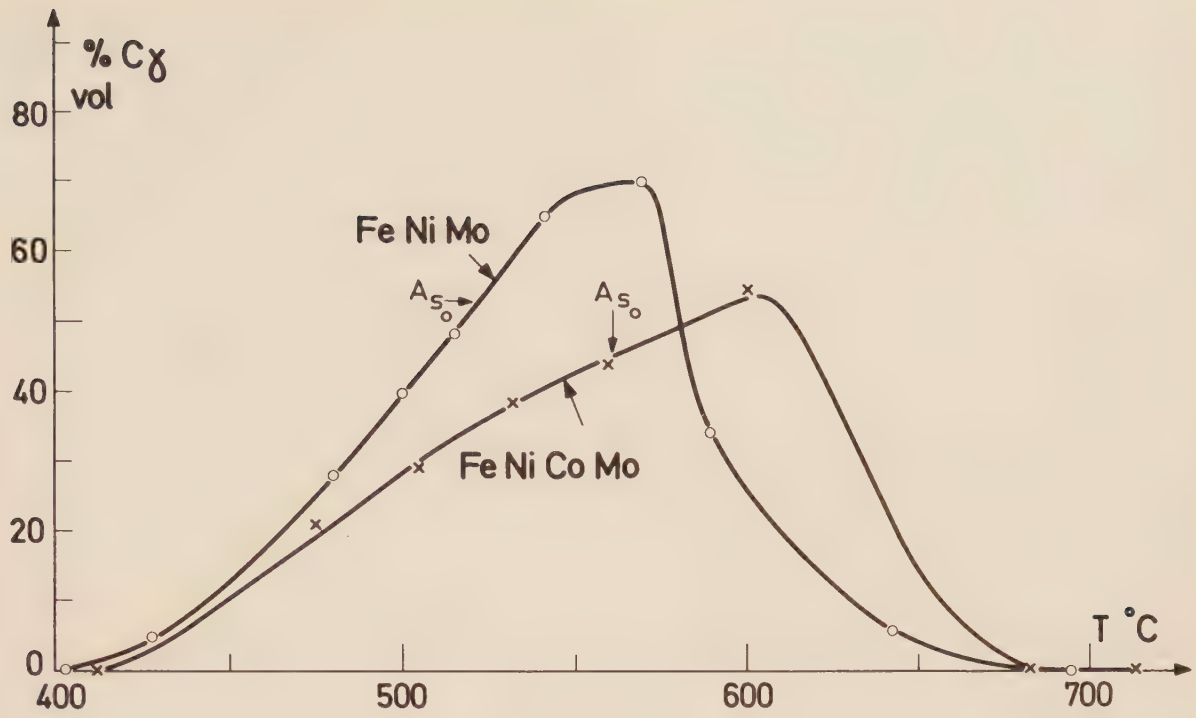
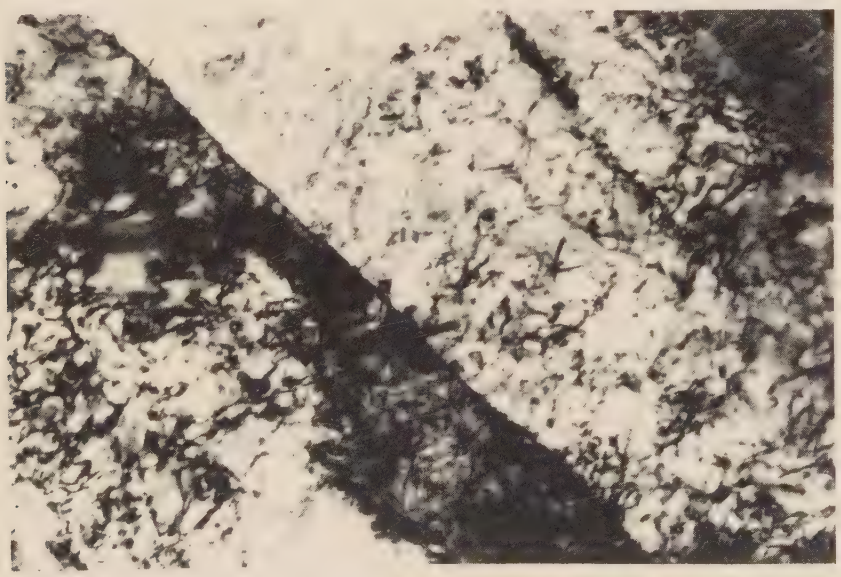


FIGURE 77. Courbes traduisant la concentration en volume d'austénite formée en fonction de la température pour une durée de vieillissement de de I00 heures.



0,1μ

FIGURE 78. Structure observée par microscopie électronique de l'alliage ternaire 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo maintenu I00 heures à 382°C (X77.500)

b) Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, en raison de l'inertie thermique du four utilisé, l'origine de chaque courbe de traitement isotherme a été redéterminée à partir d'une courbe anisotherme. La lenteur de la stabilisation thermique, qui crée une perturbation sur la vitesse de germination, rend les courbes inexploitables pendant la première heure.

IV-3-2. Dépouillement mathématique des courbes expérimentales de thermorésistométrie en conditions isothermes

L'allure des courbes expérimentales, ainsi que des études de modèles théoriques (77) conduisent à proposer comme équation la plus probable de celles-ci, la forme

$$y(t) = 1 - \exp(-kt^n) \qquad (1)$$

y(t) représente la fraction transformée égale à $\frac{\rho_o - \rho_t}{\rho_o - \rho_\infty}$ (2)

dans laquelle ρ_o, ρ_t, et ρ_∞ représentent les valeurs de ρ respectivement aux temps t = 0, t et t = ∞.

k et n sont des constantes strictement positives.

Pour les alliages étudiés, la valeur ρ_∞ n'est jamais atteinte expérimentalement, compte tenu de la durée du vieillissement limitée à une centaine d'heures et du fait qu'il se forme de l'austénite de réversion.

Le but de l'étude est de déterminer les valeurs numériques de ρ_∞, k et n; nous avons utilisé le calcul sur ordinateur en appliquant pour la première fois à ce type de cinétiques de vieillissement la méthode mathématique de l'ajustement non polynômial qui est parfaitement adaptée à ce genre d'équation et est rapidement convergente.

Comme $y(t) = \frac{\rho_o - \rho_t}{\rho_o - \rho_\infty}$, l'équation (1) devient :

$$\rho_t = \rho_\infty + (\rho_o - \rho_\infty)\exp(-kt^n)$$

En utilisant le développement de Taylor valable dans le cas des fonctions à plusieurs variables (les 3 variables étant dans ce cas ρ_∞, k et n), on aboutit à la résolution d'un système linéaire de Cramer de 3 équations à 3 inconnues. Les calculs sont poursuivis jusqu'à ce que l'on atteigne l'approximation voulue qui est fixée par la précision de la méthode expérimentale.

L'annexe (I) précise la méthode d'ajustement que nous avons adaptée à l'équation (1). Nous avons traité cette méthode en langage FORTRAN IV dans un ordinateur IBM 360 - 91. L'annexe II expose le programme FORTRAN.

IV-3-3. Résultats concernant l'alliage ternaire Fe-Ni-Mo

IV -3-3. Résultats concernant l'alliage ternaire Fe-Ni-Mo

Les valeurs des coefficients k et n de l'équation I sont rassemblées dans le tableau V.

TABLEAU V

T°C	n	k (t^{-n})	k (t^{-1})
382	0,76	0,01	0,003
418	1,13	0,03	0,07
442	0,93	0,08	0,06
462	1,39	0,07	0,14
505	1,95	0,72	0,85

On peut déduire les observations suivantes :

a) avec la température croissante, les coefficients n et k augmentent de façon à peu près continue;

b) aux plus basses températures de vieillissement (382°C), $n \simeq 0,75$ Cette valeur est assez proche de celle (2/3) proposée par le modèle théorique de COTTRELL et BILBY (78), modifié par HARPER (79) pour tenir compte de la diminution de la teneur en élément précipitant dans la matrice; la précipitation étant localisée principalement sur les dislocations. De fait l'examen en microscopie électronique sur lames minces confirme cette localisation des précipités, en particulier après des durées de vieillissement assez longues (plusieurs dizaines d'heures). Les précipités observés (fig. 78) très petits, de forme mal définie, décorent les dislocations arrangées en réseaux à l'intérieur des bandes de martensite massive.

Pour des durées de vieillissement de l'ordre d'une trentaine d' heures à 400°C, nous avons conclu,par diffusion des rayons X aux petits angles à l'existence de précipités cohérents avec la matrice (voir paragraphe IV-5). Par microscopie électronique sur lames minces en fond clair, ces précipités n'ont pas suffisamment de contraste pour être visibles. Les diagrammes de diffraction électronique montrent des"streaks" le long des spots de la matrice.

c) pour des températures de vieillissement inférieures à 450°C, la courbe expérimentale et la courbe calculée sont en très bon accord (écart 0,1 μΩ.cm), ce qui justifie le choix de l'équation (1) pour interpréter les courbes de $\rho = f(t)$. Le stade de la précipitation cohérente ne se distingue pas sur les courbes de thermorésistivité du stade de la précipitation incohérente sur les dislocations comme dans le cas de l'alliage quaternaire (fig. 76) qui présente un net changement de cinétique.

d) aux températures supérieures à 450°C, les courbes expérimentale et calculée sont en très bon accord au début du vieillissement. Au bout d'un certain temps (fonction de la température de vieillissement) la courbe expérimentale s'écarte de la courbe calculée par valeurs supérieures. La courbe traduisant la formation d'austénite de réversion est obtenue par différence. La figure 79 donne un exemple relatif à l'alliage quaternaire traité à 506°C.

Pour ces températures de vieillissement supérieures à 450°C, la microscopie électronique sur lames minces révèle des précipités sensiblement sphériques, sans localisation préférentielle (fig. 80 a et b) et des cellules allongées d'austénite de réversion (fig. 81). Nous n'avons pas pu préciser avec certitude la nature de ces précipités; l'accord entre les distances interréticulaires observées et celle correspondant aux composés Ni_3Mo, Fe_2Mo et σ Fe Mo n'étant jamais satisfaisant.

L'étude de ces précipités dans l'acier "Maraging" de référence a fait l'objet de nombreux travaux (80 à 83); des divergences importantes subsistent quant à la nature de ces précipités proposée par divers auteurs.

e) énergie d'activation apparente associée au phénomène de précipitation

La précipitation étant un phénomène activé thermiquement, on peut poser :

$$v = \frac{dy}{dt} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (3)$$

dans laquelle A est une constante indépendante de la température et y(t) est définie par l'équation (2);

$$\text{d'où} \quad \frac{dy}{dt} = \frac{n}{t}.(1 - y).\ \text{Log}\ \frac{1}{1 - y} = A \exp - \frac{Q}{RT} \qquad (4)$$

Pour une fraction transformée y = constante, on a :

$$\text{Log}\ \frac{t}{n} \propto \frac{Q}{RT}$$

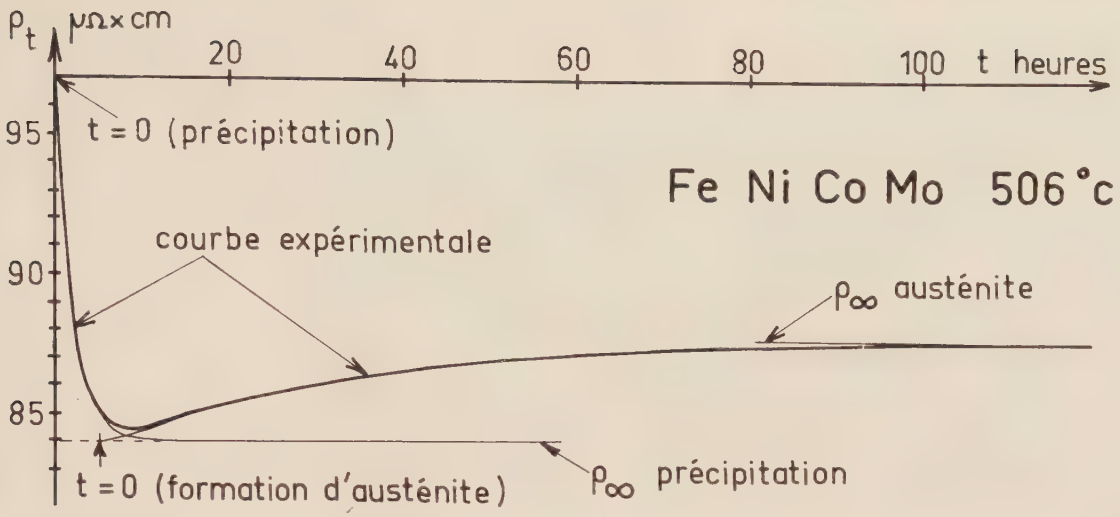


FIGURE 79. Type de dépouillement utilisé pour obtenir la courbe expérimentale de thermorésistométrie isotherme représentant la seule formation d'austénite.

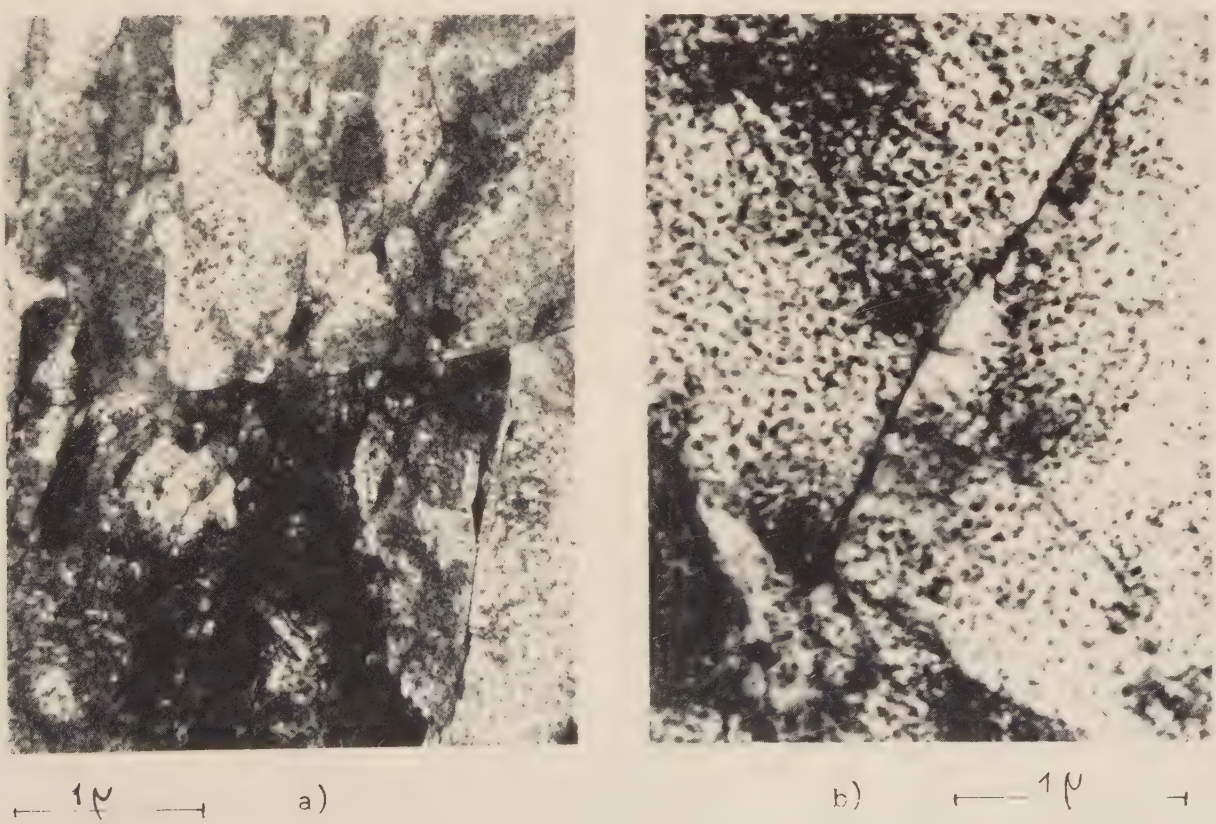
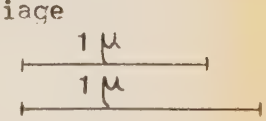
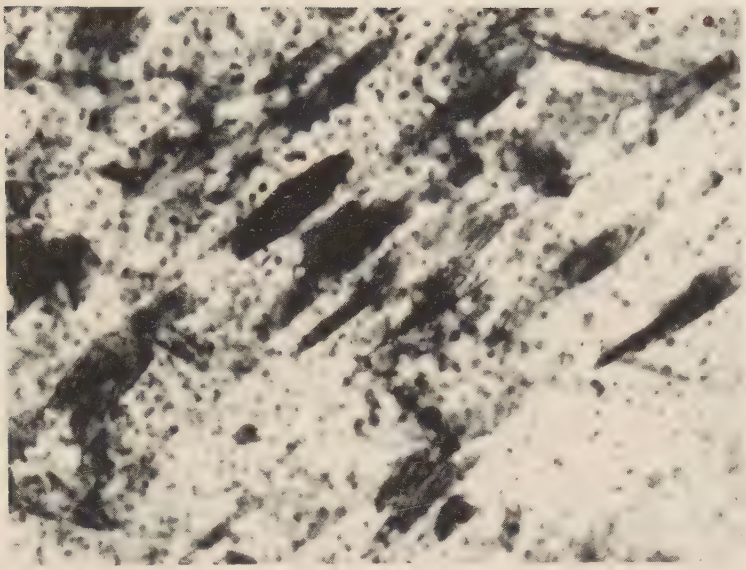


FIGURE 80. Structures observées par microscopie électronique de l'alliage 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo
a) maintenu 23 heures à 460°C (X 24.600)
b) maintenu 5 heures à 504°C (X 31.000)





0,1 μ

FIGURE 8I. Structure observée par microscopie électronique de l'alliage 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo maintenu 24 heures à 535°C, montrant l'austénite de réversion sous forme d'îlots allongés. (X 40.000)

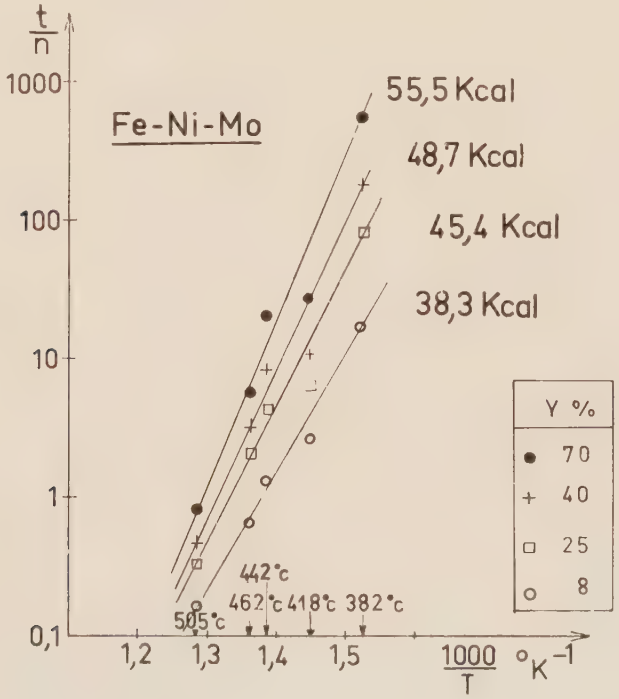


FIGURE 82. Energie apparente d'activation de la précipitation pour différentes valeurs de la fraction transformée y(t) dans le cas de l'alliage 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo

L'énergie d'activation a été déterminée pour des valeurs croissantes de y (fig. 82) ; on constate que Q augmente avec y. Ceci peut être justifié par le raisonnement suivant : au fur et à mesure que la fraction transformée y augmente, il reste de moins en moins de molybdène susceptible de former des précipités, donc la germination et la croissance des précipités formés en dernier lieu nécessitent de mettre en jeu une énergie croissante. On peut également supposer qu'il existe une compétition entre les différents précipités formés, en voie de croissance pour la capture des atomes de molybdène. On remarque enfin que pour les faibles valeurs de y(t), Q est inférieure à l'énergie d'activation de la diffusion du molybdène dans le fer α (de l'ordre de 50 à 60 kcal/at.g (84)). Le réseau très important de dislocations présentes dans la martensite est en fait un facteur favorisant la diffusion.

IV-3-4. Résultats concernant l'alliage quaternaire Fe-Ni-Co-Mo

Les résultats rassemblés dans le tableau VI permettent de dégager les observations suivantes :

IV-3-4-1. Pour des températures inférieures à 450°C,

a) la courbe expérimentale est décrite par une seule équation d'évolution (notée I dans le tableau VI)

TABLEAU VI

T°C	Etape	n	k (t^{-n})	k (t^{-1})
386	I	0,77	0,18	0,11
408	I	0,71	0,34	0,22
426	I	0,52	0,64	0,42
455	I	0,40	0,79	0,56
	II	0,60	0,15	0,04
482	I	0,76	1,14	0,55
	II	0,70	0,15	0,06
506	II	0,93	0,64	0,91
530	II	1,15	1,32	1,20

b) la valeur de l'exposant n diminue légèrement avec la température

croissante;

c) en microscopie électronique sur lames minces, on observe dans les premières heures du vieillissement des précipités cohérents uniquement visibles en fond noir (fig. 84). Les taches de surstructure observées sur les diagrammes de diffraction (fig. 83) sont identiques à celles obtenues pour la première fois par B. J. THOMAS et ses collaborateurs dans le cas d'un alliage quaternaire Fe-Ni-Co-Mo de composition très voisine de celle de notre alliage quaternaire (85). Les figures 83 et 84 sont relatives à un traitement de vieillissement de 6 h. 40' à 402°C. Les précipités sont généralement allongés, leur plus grande dimension étant de l'ordre de 25 Å. Pour des temps de vieillissement plus longs (16 heures à 400°C), B. J. THOMAS a obtenu des précipités sphériques.

IV-3-4-2. Pour des températures comprises entre 450 et 500°C,

a) la courbe expérimentale est décrite par deux équations d'évolution du type JOHNSON-MEHL (notées I et II, tableau VI);

b) sur la figure 85 a, b, c sont groupées les structures observées par microscopie électronique en fond clair dans le cas de l'alliage maintenu à 456°C pendant des temps variables, soit :

- 17 heures, la cinétique d'évolution obtenue par thermorésistométrie est du type I. On observe des précipités du type bâtonnets (constitués parfois de chapelets de petits précipités sphériques). Des précipités cohérents, sensiblement sphériques sont également présents que l'on observe uniquement en fond noir.

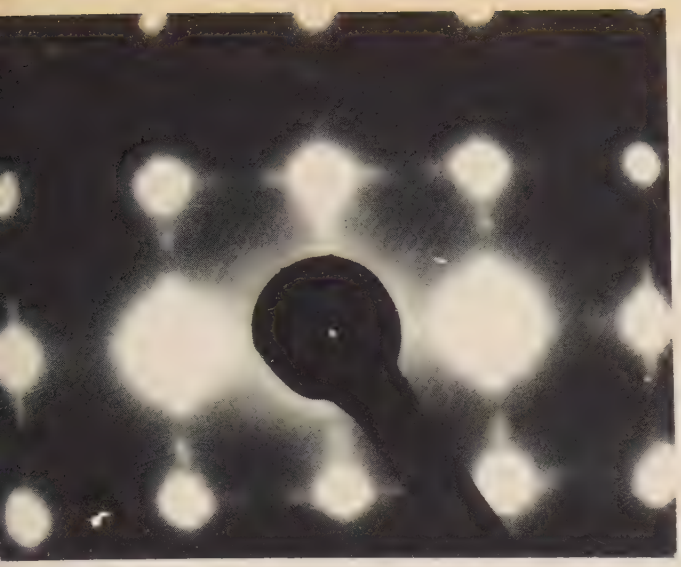
- 43 heures, la cinétique d'évolution est du type II. On observe soit des bâtonnets, soit des précipités sphériques en grand nombre. On observe pratiquement plus de précipités cohérents en fond noir.

-140 heures, seuls des précipités sphériques sont présents; quelques petits îlots allongés d'austénite de réversion apparaissent également.

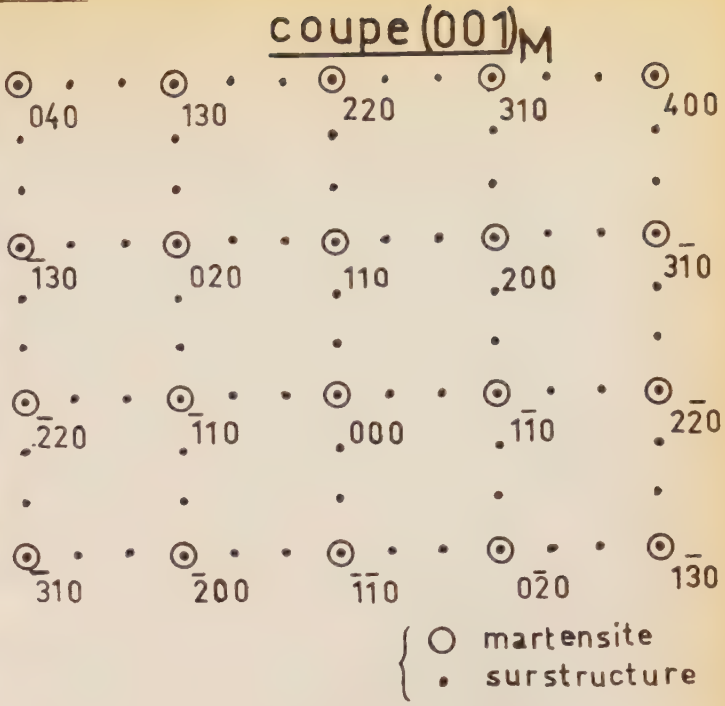
IV-3-4-3. Aux températures supérieures à 500°C, une seule équation d'évolution décrit la courbe expérimentale. On constate que les coefficients n et k augmentent alors de façon continue avec la température.

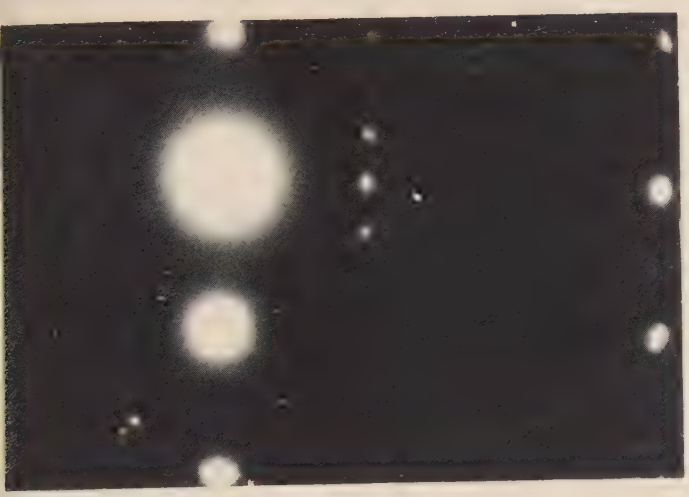
IV-3-4-4. Energie d'activation apparente de la précipitation

_ Pour une valeur déterminée de y (t), deux valeurs de l'énergie d'activation ont été trouvées en fonction de la température croissante (Fig. 86). Le changement de valeur de Q a lieu pour des températures comprises entre 450 et 480°C; par exemple, pour y (t) = 25 %, $Q_{T<450°C}$ est proportionnelle à la pente de la droite Ø et $Q_{T>450°C}$ est proportionnelle à la pente de la droite Ø.



a)



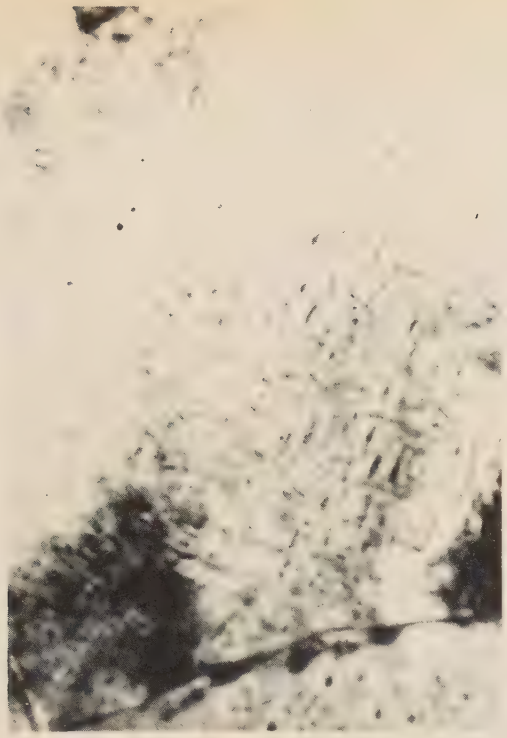


b)

FIGURE 83. Diagrammes de diffraction représentant deux coupes d'indices simples de la matrice martensitique montrant les taches de surstructure, dans le cas de l'alliage 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo maintenu 6 h. 40' à 402°C.

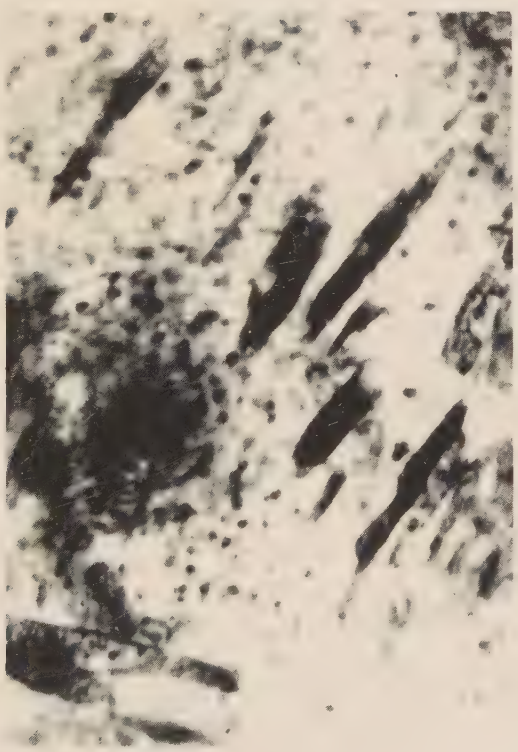
200Å

FIGURE 84. Fond noir effectué en isolant les faisceaux diffractés correspondant aux trois taches de surstructure A, B, C de la figure 83. (X 500.000)



a)

b)



c)

0,1 μ

FIGURE 85. Structures observées par microscopie électronique de l'alliage 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo maintenu à 456°C pendant :

a) 17 heures
b) 43 heures (X 105.000)
c) 140 heures

- Pour des valeurs croissantes de y (t), on observe :

  . aux températures inférieures à 450°C, des valeurs décroissantes de Q. Cette décroissance de l'énergie apparente d'activation est reliée à la dissolution des précipités cohérents formés dans la matrice, précipités qui sont instables par rapport à ceux qui ont germé sur les dislocations. Une telle interprétation a déjà été donnée par PETERS et CUPP (89).

  . aux températures supérieures à 450°C, des valeurs de Q dont la dispersion s'étend de 60 à 80 kcal/at.g. On ne note pas d'évolution définie de Q en fonction de y (t).

IV-4. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC CEUX PUBLIES DANS LA LITTERATURE

En 1962, FLOREEN et DECKER (86), puis en 1964 (FLOREEN (87) ont suivi la cinétique de précipitation par mesures de dureté (H); sur des aciers Maraging à 18 % de nickel et de teneur en molybdène variant de 1,96 à 6,35 % pds.

Ces auteurs ont utilisé l'équation de base :

$$(5) \qquad \frac{dy}{dt} = k\, t^{n-1} \quad \text{avec } y = \frac{H_o - H_t}{H_o - H_\infty}$$

De leurs expériences, ils ont déduit les valeurs de $n = 0,2$ et $Q = 30$ kcal/at.g.

En 1966, DETERT (15) a trouvé par mesure de résistivité sur des alliages Fe- 17,5 % Ni - 5,6 % Co - 4,7 % Mo - 0,42 % Ti, les valeurs suivantes :

. $n = 0,25$
. $k = 1\ (t^{-1})$ à 500°C
  $k = 0,165\ (t^{-1})$ à 450°C
  $k = 0,035\ (t^{-1})$ à 400°C
. $Q \simeq 35$ Kcal/at.g.

L'équation d'évolution choisie était du type $\frac{\Delta\rho}{\rho_o} = kt^n$ (6)

En 1966, PETERS et CUPP (89) ont étudié les variations de résistivité (par mesures de ρ à la température ambiante) d'alliages ternaires

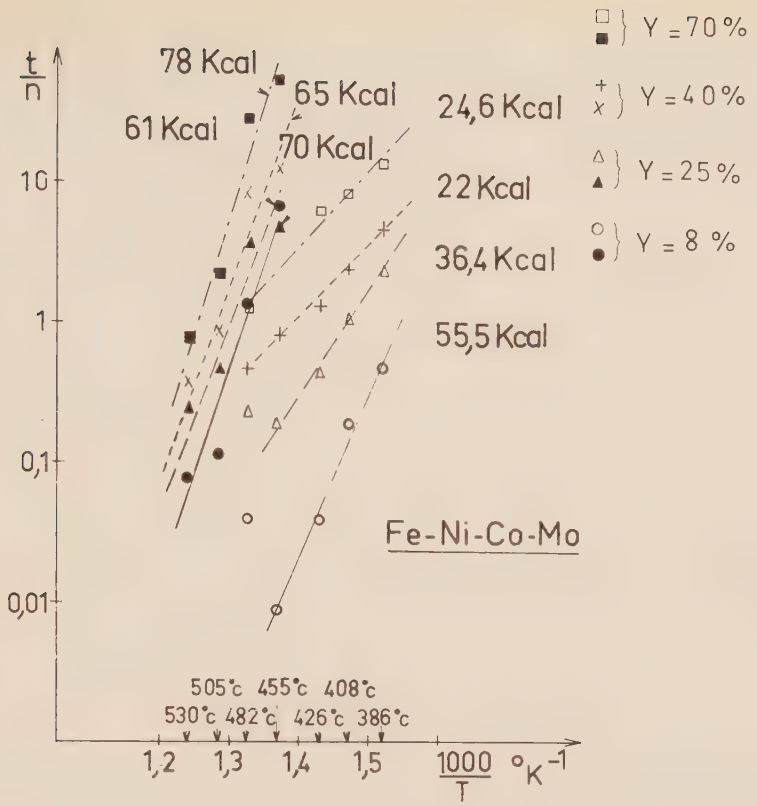


FIGURE 86. Energie apparente d'activation de la précipitation pour différentes valeurs de la fraction transformée y(t) dans le cas de l'alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

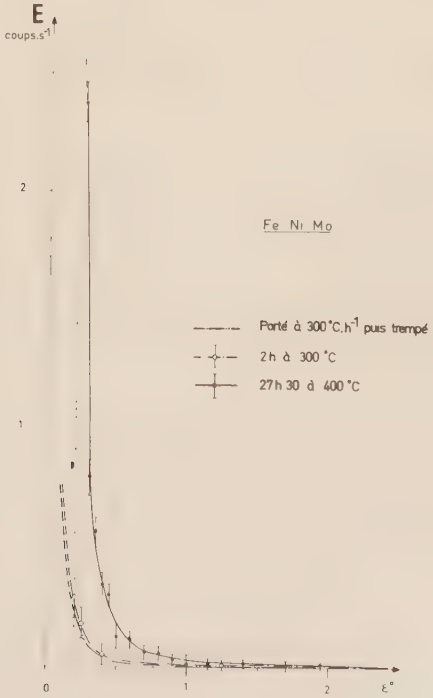


FIGURE 87. Courbes de diffusion des RX aux petits angles $E = f(\varepsilon^\circ)$ de l'alliage 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo

Fe- 17,25 Ni - 5,40 Mo , quaternaire Fe- 17,40 Ni - 5,67 Mo - 7,80 Co et d'aciers Maraging (nuance 250).Ils en ont déduit les résultats suivants :

. n augmente continuement de 0,33 à 0,66 dans le cas de l'alliage ternaire,

. n varie de 0,33 à 0,50 dans le cas de l'alliage quaternaire,

. n varie de 0,33 à 0,50 dans le cas des aciers Maraging

Ils ont choisi pour équation d'évolution :

$$\bar{C} = C_o - kt^n \qquad (7)$$

C_o étant la concentration initiale en molybdène des alliages,

$\bar{C}$ étant la concentration au temps t.

En portant Log t en fonction de $\frac{1}{T}$ (et en omettant de tenir compte de la variation de n), ces auteurs ont trouvé une valeur de Q égale à 42,8 kcal/at.g.

Dans le cas de l'alliage quaternaire uniquement, PETERS et CUPP indiquent deux droites parallèles dont la pente est proportionnelle à Q, le passage de l'une à l'autre droite ayant lieu vers 450°C. A partir des mesures de dureté, ils trouvent Q = 30 Kcal/at.g.

Nos résultats ne peuvent être directement comparés avec ceux précités pour les raisons suivantes :

a) Nous n'avons pas utilisé la même équation pour décrire l'évolution du phénomène. En effet, nous avons vérifié que les courbes expérimentales traduisant la précipitation sont le plus correctement décrites par une équation du type JOHNSON - MEHL, ce qui conduit à l'expression (4) et non à la relation (5).

b) Dans le calcul de Q, beaucoup d'auteurs ont négligé la variation de n et ont posé $k = A. \exp(-\frac{Q}{RT})$, ce qui est erroné car k n'est pas une vraie constante de vitesse puisque l'équation donnant $\frac{dy}{dt}$ contient à la fois t et y.

Nous avons pu comparer partiellement nos résultats à ceux de COURRIER qui a étudié récemment (90), les variations de dureté de l'alliage Fe-19,4 Ni-5,0 Mo (% pds). Il a interprété ses résultats en termes

de l'équation de JOHNSON - MEHL :

$$x(t) = 1 \exp (- kt)^n \quad \text{dans laquelle } x(t) = \frac{H_o - H_t}{H_o - H_M} .$$

Il n'a pas déterminé H_∞ et l'a identifié avec la valeur maximale de la dureté atteinte au cours du traitement isotherme de vieillissement, soit H_M. COURRIER a retrouvé des résultats analogues aux nôtres en ce qui concerne les valeurs de n en fonction de la température; cependant il signale que les courbes expérimentales sont décrites par deux équations du type JOHNSON-MEHL. Par exemple, à 450°C, n = 2/3 pour x < 0,50

n = 1 pour x > 0,50

IV-5. RESULTATS COMPLEMENTAIRES OBTENUS PAR DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

Quelques expériences de diffusion centrale de rayons X ont été effectuées sur les deux alliages Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co-Mo afin d'obtenir des informations complémentaires sur les premiers stades du vieillissement.

Nous avons d'abord vérifié que la structure de la martensite massive des deux alliages qui peut être comparée à la structure de métaux déformés par écrouissage en ce qui concerne la densité des dislocations ne donne qu'une faible diffusion par rapport à celle produite par les précipités (91, 92).

IV-5-1. Dans le cas de l'alliage ternaire, quelques courbes $E(\vec{s}) = f(\varepsilon)$* sont représentées dans la figure 87. Précisons que $\varepsilon = 2\theta$; comme l'angle θ est petit : $\varepsilon = 2\theta \simeq |s| . \lambda$

On observe que la diffusion n'est appréciable que pour des échantillons chauffés et maintenus quelques heures dans le domaine de températures de vieillissement mis en évidence par thermorésistométrie (par exemple 27 h. 30' à 400°C, courbe c). Pour cette température et cette durée de traitement, la courbe $E(\vec{s}) = f(\varepsilon)$ est continuement décroissante jusqu'à $\varepsilon = 0,8°$, angle au delà duquel on observe plus de diffusion appréciable. La variation de l'intensité diffusée $E(\vec{s})$ en fonction de $\vec{s}$ permet d'estimer la taille des précipités d'après la loi de GUINIER. En supposant que les précipités sont tous de même taille (ce qui est inexact car la courbe $E(\vec{s}) = f(\vec{s})$ ne présente pas de maxima secondaires)et sont assez dispersés dans la matrice sans orientation préférentielle (pour qu'il n'y ait pas d'interférence entre

* Le calcul de l'écart type sur les valeurs $E(\vec{s}) = f(\varepsilon)$ est présenté dans l'annexe III.

eux), on peut écrire que le pouvoir diffusant moyen par précipité est :

$$E(\vec{s}) = n^2 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi^2 R_G^2 s^2\right) \qquad (93)$$

formule dans laquelle :

- n est le nombre d'électrons diffusant dans le précipité
- R_G est le rayon de giration des précipités.

Dans le cas de la courbe c, la loi de GUINIER est vérifiée ; en effet en portant Log $E(\vec{s})$ en fonction de s^2 on obtient une droite dont la pente permet de déduire un rayon de giration $R_G = 21$ Å, ce qui correspond à des sphères de diamètre $2\sqrt{\frac{5}{3}} R_G = 54$ Å. Précisons que la loi de GUINIER donne la taille des plus gros précipités.

La loi de POROD appliquée pour des valeurs de $\vec{s}$ notablement supérieures aux valeurs de $\vec{s}$ pour lesquelles la loi de GUINIER est vérifiée nous renseigne sur la cohérence des précipités. Dans le cas du montage expérimental utilisé, présentant une collimation ponctuelle, le produit $E(\vec{s}) \cdot \vec{s}^4$ ne tend pas vers une constante quand $\vec{s}$ augmente. On en déduit donc que les précipités formés pendant le maintien de 27h. 30' à 400°C sont cohérents. Par microscopie électronique sur lames minces, pour cette même température et cette même durée de vieillissement, on a observé des lignes de diffusion le long des spots de la matrice et des taches de surstructures sur certains plans d'indices simples de la matrice, de très faible intensité. Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence les précipités cohérents en fond noir, même en intégrant plusieurs faisceaux diffractés.

A partir des résultats obtenus par diffusion centrale des rayons X, nous avons pu avoir un ordre de grandeur de la fraction de molybdène précipité. Nous avons supposé d'une part que les précipités sont sphériques (cette hypothèse a été récemment vérifié par B. J. THOMAS et al. (96) , pour des alliages ternaires de composition pondérale : Fe - 18 Ni - 7 Mo, Fe - 18 Ni - 10 Mo) et d'autre part que les précipités sont uniquement constitués de molybdène. On obtient donc une fraction de molybdène précipité supérieure à celle engagée effectivement dans les précipités. Le calcul de la fraction de molybdène précipité a été effectué de la façon suivante :

Le pouvoir diffusant de l'échantillon vieilli, $J(\vec{s})$ est défini par :

$$J(\vec{s}) = \frac{E(\vec{s})}{E_c(\vec{s})}$$

où $E(\vec{s})$ est l'énergie recueillie dans l'angle solide $d\Omega$ pour la valeur $\vec{s}$ du vecteur de diffusion.

$E_c(\vec{s})$ est l'énergie diffusée par l'électron dans les même conditions

D'après la formule de THOMSON,

$$E_c(\vec{s}) = I_o I_e \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right) d\Omega$$

dans laquelle :

- I_o est l'intensité du faisceau de rayons X transmis par l'échantillon,
- I_e dépend des caractéristiques de l'électron ($I_e = 7{,}9 \cdot 10^{-26}$ (CGS)

Comme l'angle θ est petit, le facteur $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \simeq 1$

S étant la surface éclairée de l'échantillon, le pouvoir diffusant de l'échantillon vieilli s'exprime par :

$$J(\vec{s}) = \frac{E(\vec{s})\, S}{E_o \cdot 7{,}9.10^{-26}\, d\Omega}$$

Le pouvoir diffusant rapporté à un atome est donc :

$$E(\vec{s}) = \frac{J(\vec{s})}{N_o \times S}$$

où :

- N_o est le nombre d'atomes par unité de volume de l'échantillon
- x est l'épaisseur de l'échantillon

d'où :

$$E(\vec{s}) = \frac{E(\vec{s})\, S}{E_o \cdot 7{,}9.10^{-26}\, d\Omega \cdot N_o \times S}$$

pour $\vec{s} = 0$, on en déduit $E(0) = \frac{E(0)}{E_o \times N_o\, d\Omega \cdot 7{,}9.10^{-26}}$

or $E(0) = Nn^2$ (93), formule dans laquelle :

- N est le nombre de précipités par atome
- n est le nombre d'électrons diffusants dans le précipité

N_o a été calculé en fonction des concentrations atomiques des éléments Fe, Ni, Mo de l'alliage étudié dont la composition atomique est la suivante :

76,62 Fe- 20,16 Ni - 3,22 Mo, ($N_o = 8{,}54.10^{22}$ at.cm^{-3})

Le nombre d'électrons diffusant dans un précipité sphérique est :

$$n = \frac{4}{3}\pi R^3 N_o (\rho - \rho_o)$$

ρ, densité électronique du précipité que nous avons supposé constitué uniquement de molybdène, est égale à 42.

ρ_o, densité électronique de la matrice(qui est une solution solide à base de fer) a été prise égale à 26.

R est le rayon du précipité.
La concentration en molybdène par atome est égale à :

$$C_{at}^{-1} = N.v\,N_o = \frac{I(0)}{N_o\, v\, (\rho - \rho_o)^2}$$

D'après les données et les résultats suivants :
$x = 3.10^{-3}$ cm
$E_o = 6{,}35.10^5$ coups.sec.$^{-1}$
$d\Omega = 0{,}591.10^{-4}$ (fente de 0,01 x 1 cm à 13 cm de l'échantillon
$E(0) = 2$ coups.sec^{-1}
et $I(0) = Nn^2 = 2.580$
on déduit $C_{Mo} = 1{,}42\ 10^{-3}$ at^{-1}
L'alliage Fe-Ni-Mo étudié contenant 3,22 % at de Mo; il y a donc environ 4 % d'atomes de molybdène engagé sous forme de précipités cohérents.

IV - 5 - 2. Dans le cas de l'alliage quaternaire, pour des températures de vieillissement de l'ordre de 380-400°C et des durées de l'ordre de quelques heures, la courbe de diffusion $I(\vec{s}) = f(\varepsilon)$ présente soit un plateau, soit une légère bosse pour les très faibles valeurs de ε, donc de $\vec{s}$ (fig. 88). Cette allure de courbe indique la présence dans l'alliage de rassemblements d'atomes analogues aux zones de GUINIER-PRESTON. Quand ces dernières sont uniquement présentes dans l'alliage, $I(\vec{s})$ tend vers zéro quand $\vec{s}$ tend vers zéro (cas du maintien de 6h.40' à 402°C).

Dans le cas du maintien de 6h.40 à 402°C, la loi de GUINIER appliquée à l'aile de la courbe, notée I, donne un rayon de giration de 10 Å ce qui correspond à des sphères de 26 Å de diamètre. Ces précipités sont cohérents avec la matrice car la loi de POROD n'est pas vérifiée. Ces précipités ont été effectivement et uniquement observés en champ sombre en microscopie électronique comme nous l'avons indiqué (fig. 84). De plus, aucun précipité n'a été observé sur les dislocations. En faisant la même hypothèse que pour l'alliage ternaire (rassemblements d'atomes uniquement composés d'atomes de molybdène) la quantité de molybdène précipitée à partir de la solution solide ternaire est de l'ordre de 7.10^{-3} at de Mo par atome pour $29{,}2.10^{-3}$ at de Mo par atome présent dans l'alliage. Il y a donc environ 25 % d'atomes de Mo engagé sous forme de précipités cohérents.

Dans le cas du maintien de 24h. à 382°C, on trouve un rayon de giration de 7 Å correspondant à des sphères de 18 Å de diamètre.

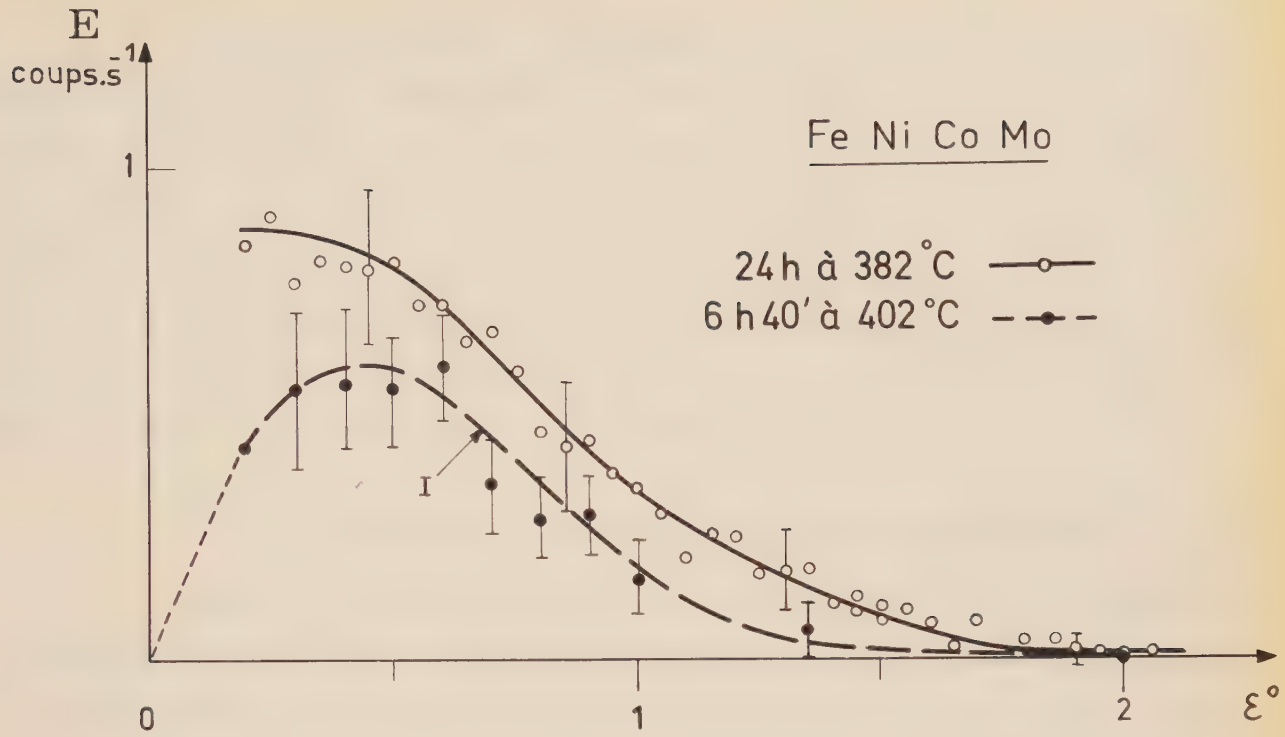


FIGURE 88. Courbes de diffusion des RX aux petits angles $E = f(\varepsilon^{\bullet})$ de l'alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

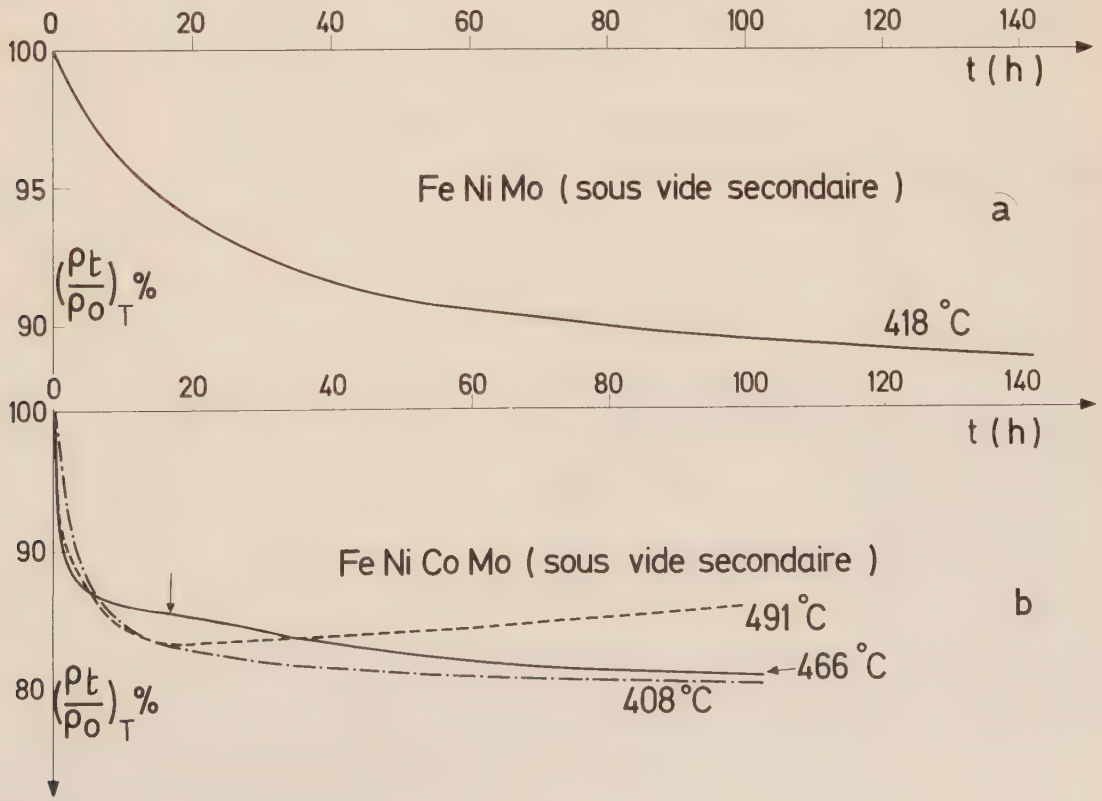


FIGURE 89. Courbes thermorésistométriques isothermes (sous vide secondaire)
a) de l'alliage 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo
b) de l'alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

En raison du montage de thermorésistométrie utilisé, nous n'avons pas pu préciser si ces rassemblements d'atomes cohérents avec la matrice, provoquent une augmentation de résistivité pendant les tout premiers stades de la précipitation (de 0 à 2 heures environ). SOENO et KURODA (94) ont signalé des augmentations de résistivité uniquement dans le cas d'aciers "Maraging" à 20-25 % de Ni dont les éléments susceptibles de précipiter sont de l'Al et du Ti. Par contre pour l'acier "Maraging" à 18 % de Ni, 9 % de Co et 5 % de Mo donc de teneur très voisine de l'alliage quaternaire que nous avons étudié, ils n'ont pas mis en évidence d'augmentation de résistivité.

IV - 6. CINETIQUES DE PRECIPITATION SOUS VIDE SECONDAIRE

Afin de préciser l'incidence sur la précipitation de l'atmosphère d'hydrogène utilisée lors de traitements thermiques isothermes quelques essais de vieillissement ont été réalisés sous vide de 1 à 2.10^{-6} torr à 500°C. Les courbes relatives à l'alliage ternaire et quaternaire sont respectivement représentées dans la figure 89 a,b.

On observe que pour les deux alliages étudiés :

- la variation de ρ reste du même ordre de grandeur, que la précipitation s'effectue sous atmosphère d'hydrogène ou sous vide. Par exemple :
  - pour l'alliage ternaire,
    à 418°C, après 100 heures de vieillissement
    sous vide $\frac{\rho_t}{\rho_o} = 89,4\ \%$
    sous hydrogène $\frac{\rho_t}{\rho_o} = 91,8\ \%$
  - pour l'alliage quaternaire,
    à 408°C, après 100 heures de vieillissement
    sous vide $\frac{\rho_t}{\rho_o} = 81\ \%$
    sous hydrogène $\frac{\rho_t}{\rho_o} = 80,5\ \%$
- les valeurs des paramètres n et k de l'équation de JOHNSON MEHL obtenus par la méthode de l'ajustement utilisé sont rassemblées dans le tableau suivant VII.

TABLEAU VII

Alliage	T°C	n	k (t^{-n})	k(t^{-1})
Fe-Ni-Mo	418	0,80	0,07	0,03
Fe-Ni-Co-Mo	408 I	0,84	0,24	0,18
	466 I	0,63	0,83	0,74
	466 II	0,30	0,10	$0,7.10^{-3}$
	491 II	0,53	0,42	0,20

Les valeurs de n et de k obtenues sont très comparables à celles obtenues par traitement des alliages sous hydrogène. Ainsi l'atmosphère d'hydrogène influence peu la cinétique de précipitation.

IV - 7. CINETIQUES DE FORMATION D'AUSTENITE DE REVERSION

Nous avons vu, par les méthodes résistométriques et dilatométriques en condition isotherme, qu'aux plus hautes températures de revenu, l'austénite prenait naissance à partir de la martensite vieillie.

Nous montrerons maintenant que les courbes dilatométriques ou résistométriques correspondant à la formation d'austénite de réversion sont aussi justifiables des équations du type JOHNSON-MEHL.

IV - 7 - 1. Cas de l'alliage Fe Ni Mo

Les résultats suivants ont été déduits de l'étude dilatométrique.; L'origine des courbes dilatométriques - pour lesquelles il est impossible de distinguer exactement le début de la formation d'austénite de réversion (à T $\geq$ à 500°C) - a été calculée à partir des résultats obtenus par thermorésistométrie. Par cette méthode, il est en effet plus facile de séparer les deux phénomènes qui entraînent des variations opposées du paramètre étudié.

Lorsque la température de traitement isotherme T est comprise entre celle des points A_{s_o} et A_{f_o}, on ne considère pas la formation d'austénite qui s'effectue en condition anisotherme entre les températures A_{s_o} et T. De plus, l'origine de la courbe isotherme à la température T est redéterminée à partir d'une courbe obtenue en condition anisotherme (en raison de l'inertie du four qui ne permet pas de stabiliser immédiatement la température T).

TABLEAU VIII

Etape en condition anisotherme	T°C	n	k (t^{-n})	k (t^{-1})	M_s °C
Précipitation	500	0,87	$4,6\ 10^{-2}$	$2,9\ 10^{-2}$	< 20
Précipitation	515	0,77	$13,8\ 10^{-2}$	$5,1\ 10^{-2}$	< 20
	A_{s_o}				
(I)	540	0,87	$28,3\ 10^{-2}$	$23,4\ 10^{-2}$	< 20
		0,39	$68,9\ 10^{-2}$	$38,5\ 10^{-2}$	
(I)	568	0,58	$113,0\ 10^{-2}$	$123,4\ 10^{-2}$	< 20
		0,18	$183,7\ 10^{-2}$	26,7	
(I)	589	0,18	$144,9\ 10^{-2}$	7,2	83
(II)	642	0,43	$58,1\ 10^{-2}$	$28,3\ 10^{-2}$	170
(II)	694	0,25	$97,0\ 10^{-2}$	$88,7\ 10^{-2}$	183

a) Pour des températures de traitement isotherme croissante mais inférieures à celle du point A_{s_o}, on constate que :

- le coefficient n reste voisin de 0,80 - 0,90
- le coefficient k augmente de façon monotone

Lorsque la température de traitement est proche de celle du point A_{s_o}, la courbe n'est plus décrite par une seule équation d'évolution du type JOHNSON-MEHL.

b) Pour des températures de traitement isotherme comprises entre A_{s_o} et A_{f_o}, les variations de n et de k observées ne suivent pas de loi définie. En effet plusieurs mécanismes concourent à la formation d'austénite suivant la température du traitement isotherme (correspondant soit à la (I) ou à la (II) étape de la transformation Martensite --> Austénite en condition anisotherme)

Les résultats obtenus par thermorésistométrie sont analogues; par exemple, pour 505°C, on trouve :

$n = 0,82 \qquad k\ (t^{-n}) = 9,2\ 10^{-2} \qquad k(t^{-1}) = 5,3\ 10^{-2} \qquad M_s < 20°C$

IV - 7 - 2. Cas de l'alliage Fe Ni Co Mo

Les résultats obtenus par dilatométrie sont rassemblés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Etape en conditions anisothermes	T°C	n	k (t^{-n})	k (t^{-1})	M_s °C
Précipitation	506	1,20	$1,4\ 10^{-2}$	$2,8\ 10^{-2}$	< 20
"	532	0,88	$11,5\ 10^{-2}$	$8,7\ 10^{-2}$	< 20
" A_{s_o}	560	0,97	$19,8\ 10^{-2}$	$18,6\ 10^{-2}$	< 20
		0,18	$71,3\ 10^{-2}$	$15,2\ 10^{-2}$	
I	600	0,77	$85,8\ 10^{-2}$	$81,3\ 10^{-2}$	< 20
		0,12	$138\ 10^{-2}$	13,7	
I	682	0,31	$28,9\ 10^{-2}$	$1,9\ 10^{-2}$	280
II	714	0,38	$101\ 10^{-2}$	1	285
		0,14	$132,2\ 10^{-2}$	7,6	

Ceux déduits des variations de résistivité sont groupés dans le tableau X.

TABLEAU X

T°C	n	k (t^{-n})	k (t^{-1})	M_s °C
506	1,10	$5,1\ 10^{-2}$	$6,6\ 10^{-2}$	< 20
530	0,88	$25,3\ 10^{-2}$	$20,9\ 10^{-2}$	< 20

Pour des températures croissantes inférieures au point A_{s_o}, on observe :

- une décroissance du coefficient n de 1,20 à 0,80;
- une croissance monotone du coefficient k.

Pour des températures proches de A_{s_o} et comprises entre A_{s_o} et A_{f_o}, on peut faire les mêmes remarques que pour l'alliage ternaire.

On remarquera que par thermorésistométrie, on obtient toujours pour k une valeur supérieure à celle obtenue par dilatométrie. La cause de ce phénomène reste inexpliquée.

Le tableau IX montre également qu'après traitement isotherme de 100 heures aux températures T de 682 et 714°C, le point M_s observé est identique au point M_{s_o} de l'alliage homogénéisé.

Ceci signifie que les températures T auxquelles sont effectués les traitements isothermes sont supérieures à la température correspondant - pour la composition nominale de l'alliage étudié - à la limite du domaine ($\alpha + \gamma$) du diagramme d'équilibre quaternaire Fe-Ni-Co-Mo et que l'austénite formée après 100 heures à la même composition que celle (γ_o) homogénéisée à température nettement supérieure à celle de A_{f_o} (déterminé en conditions de chauffe anisotherme). Ce résultat est confirmé d'une part par l'analyse dilatométrique qui montre que l'amplitude de la transformation martensitique de l'austénite formée pendant le traitement isotherme de 100 heures est identique à celle de l'austénite γ_o et d'autre part par l'analyse radiocristallographique à 20°C qui ne montre pas d'austénite retenue à l'ambiante (Fig.77).

IV-7.3. Energie d'activation apparente de la formation d'austénite

Sur les figures 90 et 91, nous avons uniquement porté les résultats obtenus pour des températures de formation isotherme d'austénite inférieure, égale ou légèrement supérieure à A_{s_o}, déterminé en menant la tangente à la courbe dilatométrique $(\Delta_{éch} - \Delta_{Al_2O_3}) = f\ (T°C)$. En effet, pour des températures supérieures à celle de A_{s_o} à partir desquelles la courbe dilatométrique montre une contraction nette et importante, les résultats obtenus se placent de façon aléatoire sur les courbes $\frac{t}{n} = f(\frac{1}{T})$. Ceci peut s'expliquer par la complexité des mécanismes qui rendent compte des différentes étapes de la transformation austénitique (Chapitre III).

Les figures 90 et 91 montrent que l'énergie d'activation correspondant à la formation d'austénite de réversion diminue au fur et à mesure que la fraction transformée y (t) augmente. Dans le cas de l'alliage quaternaire, la valeur de Q est nettement inférieure à celle déterminée dans le cas de l'alliage ternaire pour une même fraction transformée. Ceci peut être relié à la densité plus importante de précipités observés dans le cas de l'alliage quaternaire; en effet, ces précipités pourraient servir de germes de formation d'austénite

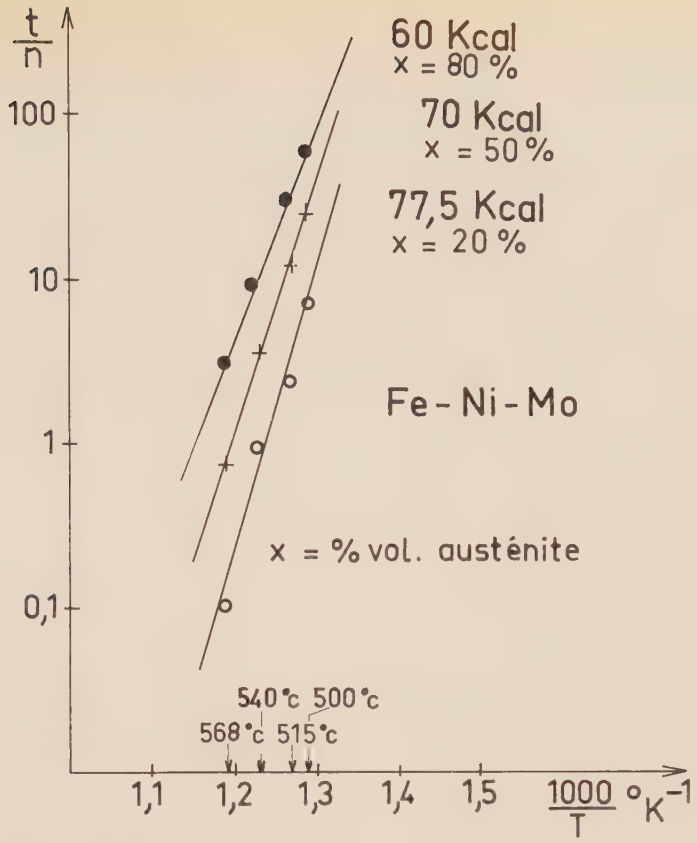


FIGURE 90. Energie apparente d'activation de la formation d'austénite de réversion dans le cas de l'alliage 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo

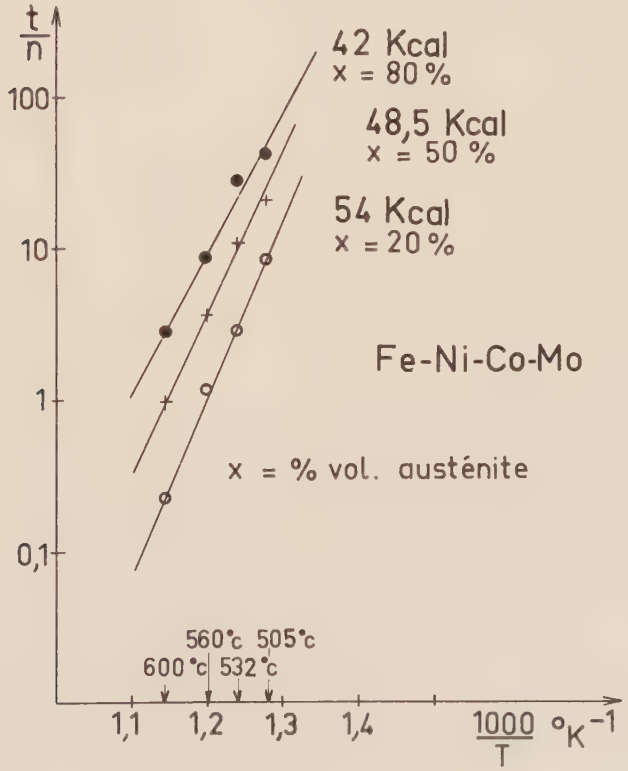


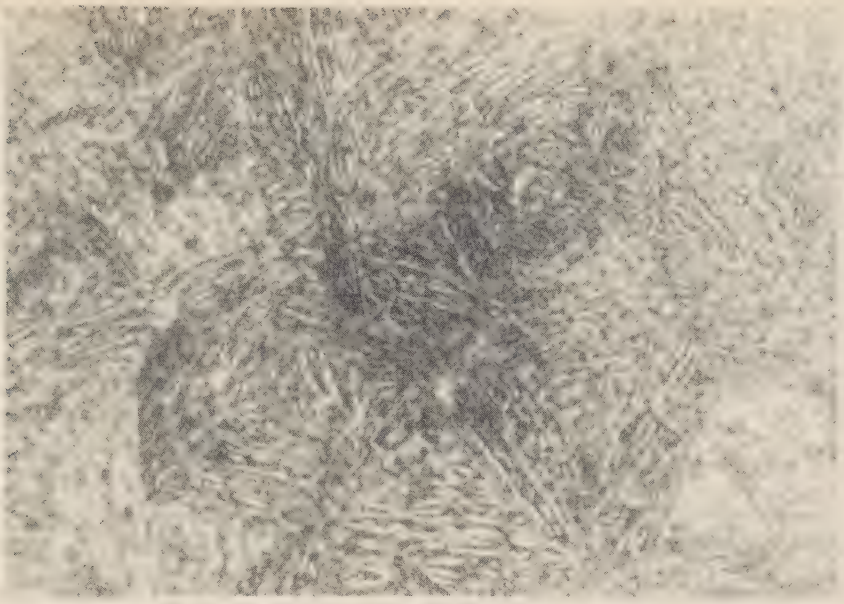
FIGURE 9I. Energie apparente d'activation de la formation d'austénite de réversion dans le cas de l'alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo

(hypothèse formulée par GOLDBERG (97) dans le cas des aciers "Maraging").

IV - 7 - 4. Structure de l'austénite de réversion

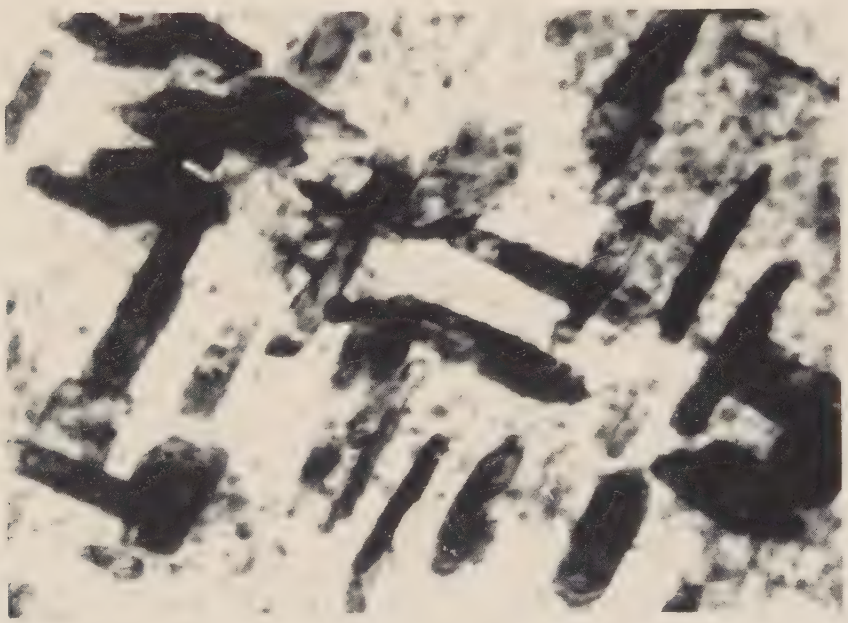
Les alliages ayant subi les traitements isothermes précédents montrent par microscopie optique (fig. 92) une structure complexe analogue à celle d'alliages chauffés puis immédiatement refroidis jusqu'à 20°C, à partir de températures comprises entre celles des points A_{s_o} et A_{f_o} (Chapitre III). Par microscopie électronique, cette austénite (identifiée par diffraction et en fond noir) se présente sous forme d'îlots allongés (voir la fig. 93 relative à l'alliage quaternaire maintenu 18 heures à 522°C).

Nous avons trouvé entre la martensite résiduelle et l'austénite formée pendant le traitement isotherme, les relations d'orientation indiquées par KURDJUMOV et SACHS ou NISHYAMA et WASSERMAN dans le cas d'alliages Fe 70 - Ni 30 (98), et signalées par BORRELLY (11) lors de la réversion en condition isotherme de la martensite d'un acier "Maraging" de composition voisine de celle de notre référence VASCOMAX 300. Le fait de trouver des relations d'orientation entre la martensite résiduelle et l'austénite formée par un mécanisme prépondérant de diffusion indique que les germes d'austénite se forment préférentiellement sur certains plans de la martensite. La forme allongée des cellules d'austénite indique par ailleurs l'existence d'une forte anisotropie de la vitesse de croissance.



10 µ

FIGURE 92. Structure observée par microscopie optique de l'alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo après vieillissement de I00 heures à 600°C. (X I050)



0,1 µ

FIGURE 93. Structure observée par microscopie électronique en transmission de l'alliage 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo montrant l'austénite de réversion après maintien de I8 heures à 522°C. (X 44.200)

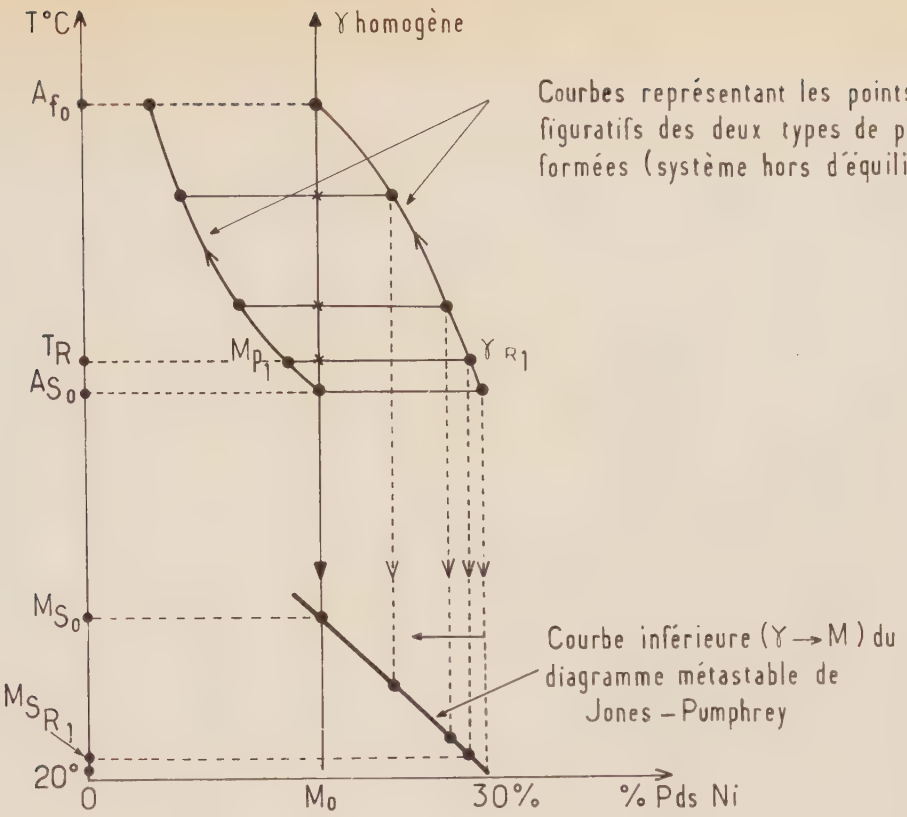


FIGURE 94. Schéma d'évolution de la martensite lors d'un traitement de réversion anisotherme à vitesse lente (de l'ordre de 300°C.h^{-1}) dans le cas de l'alliage 78,34 Fe - 2I,66 Ni.

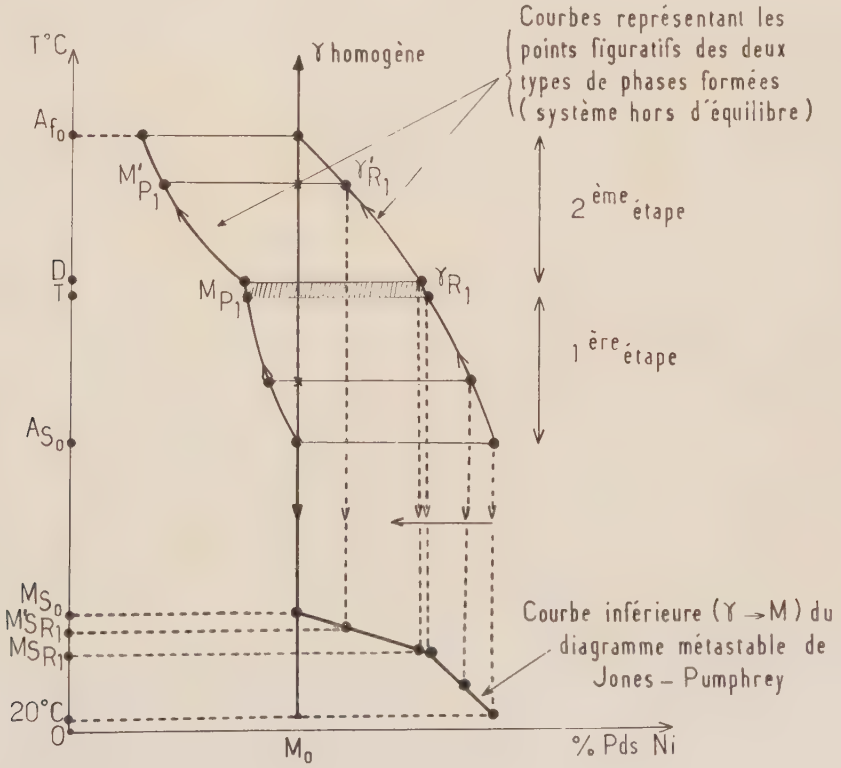


FIGURE 95. Schéma d'évolution de la martensite lors d'un traitement de réversion anisotherme à vitesse lente (de l'ordre de 300°C.h^{-1}) dans le cas de l'alliage 66,6 Fe - I8,4 Ni - I5,0 Co.

PLANCHE LV

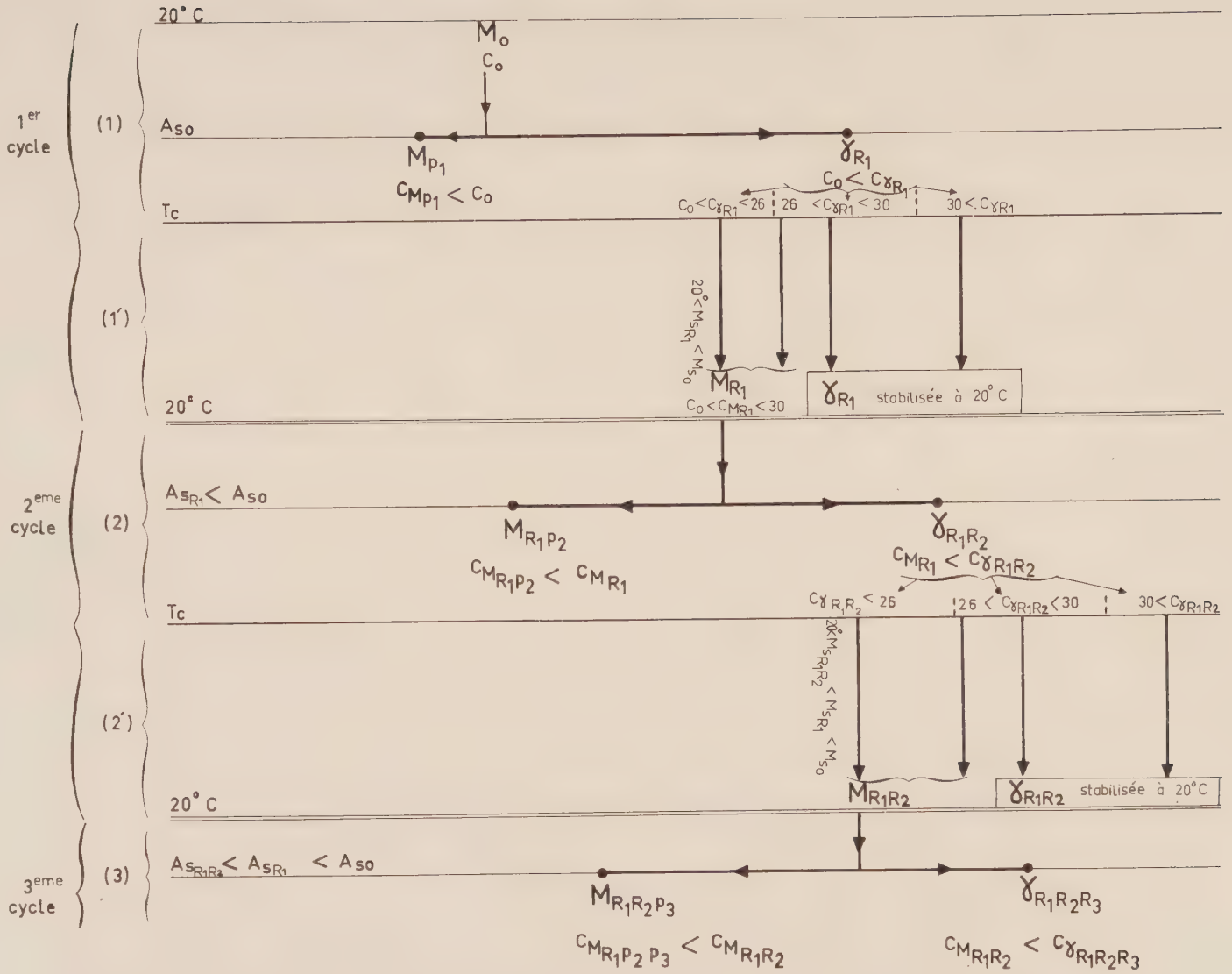


FIGURE 96. Schéma d'évolution de la martensite lors de cycles thermiques cumulés (à vitesse lente), arrêtés à une même température dans l'étape unique de la transformation $M \longrightarrow \gamma$, dans le cas de l'alliage 78,34 Fe - 2I,66 Ni ou dans la I° étape des alliages 66,6 Fe - I8,4 Ni - I5,0 Co , 74,I5 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo et 67,49 Fe - I8,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo.

REMARQUE : Dans ce schéma ainsi que dans ceux représentés dans les figures 97 et 98, les quantités relatives des phases M et γ n'ont pas été respectées de façon à rendre ces schémas plus clairs.

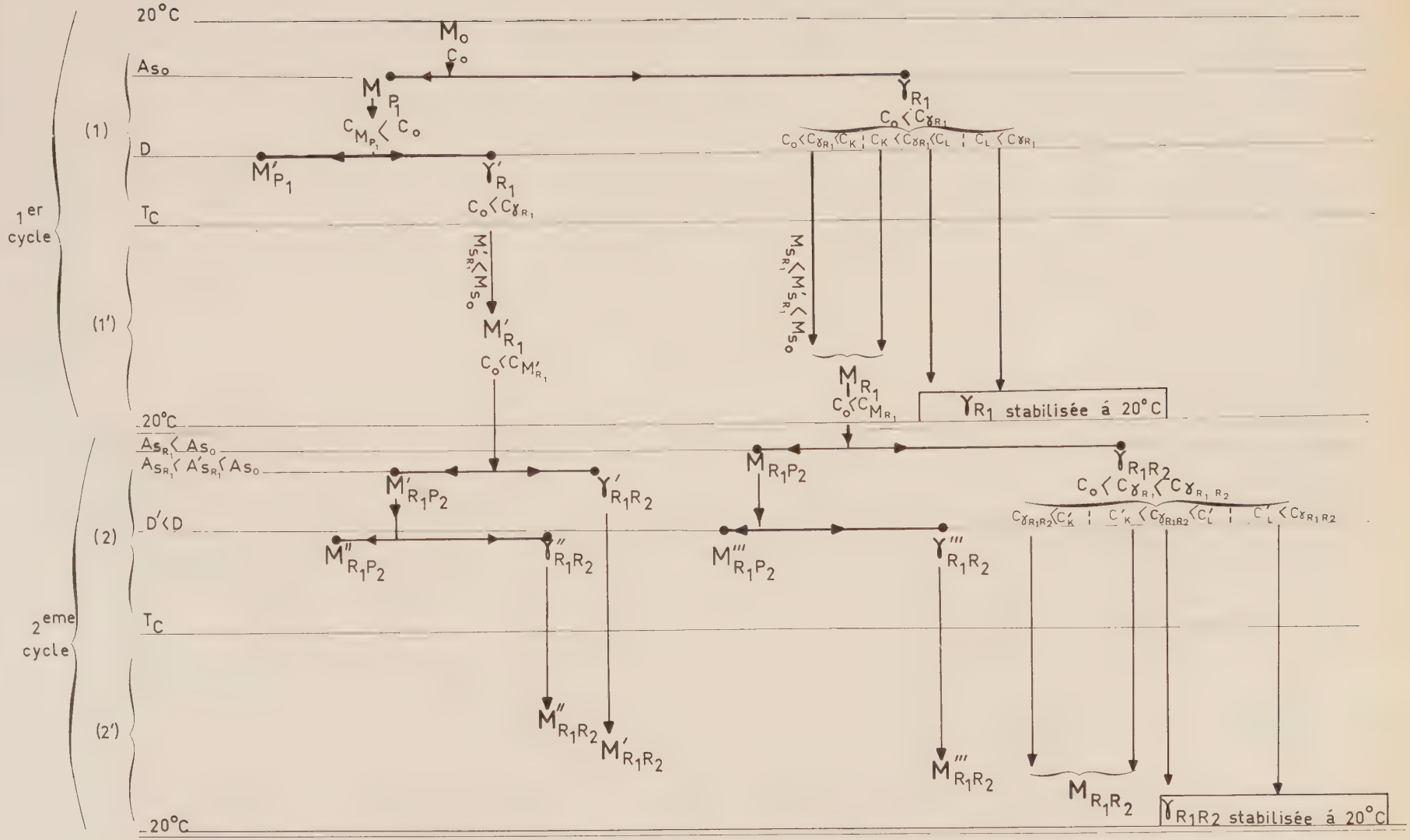


FIGURE 97. Schéma d'évolution de la martensite lors de cycles thermiques cumulés (à vitesse lente), arrêtés à une même température dans la 2° étape de la transformation M ---▷ γ , de l'alliage 66,6 Fe - I8,4 Ni - I5,0 Co.

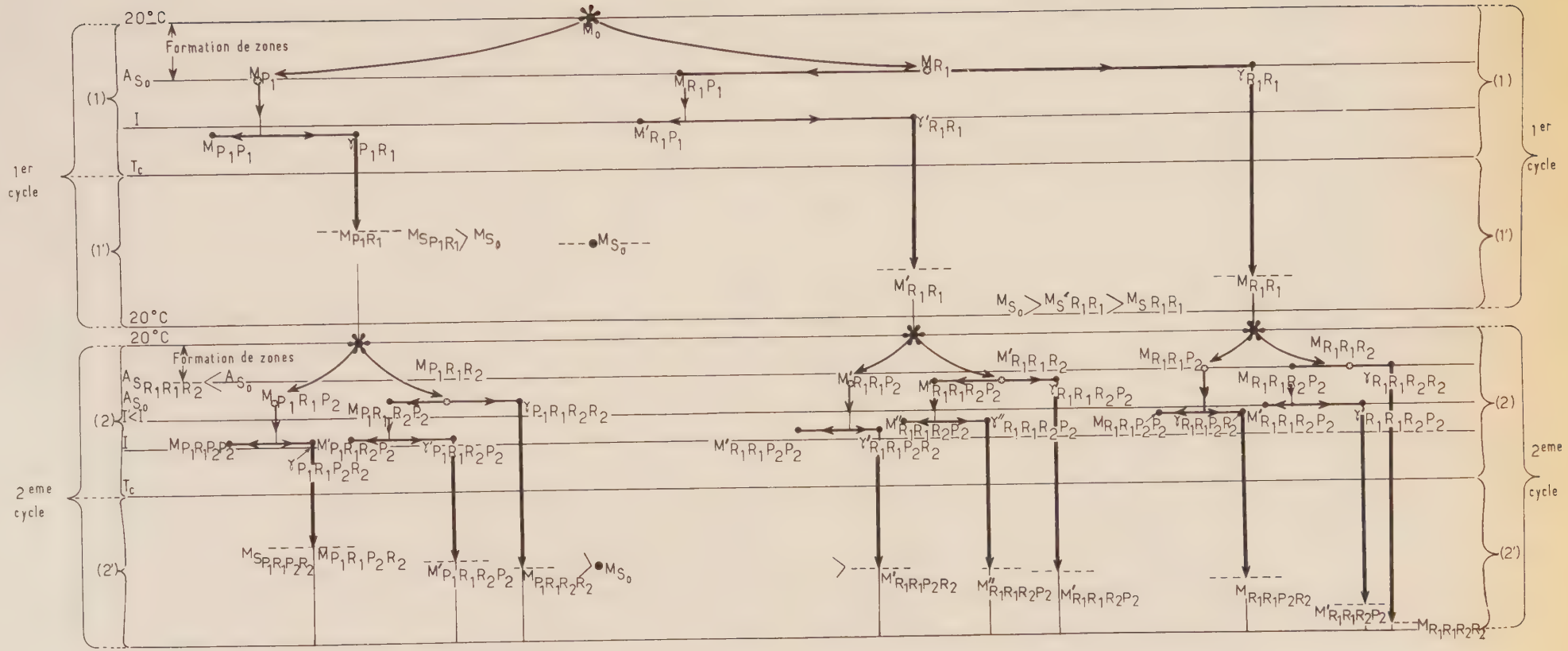


FIGURE 98. Schéma d'évolution de la martensite lors de cycles thermiques cumulés (à vitesse lente), arrêtés à une même température dans la 2° étape de la transformation M ---→ γ, des alliages 74,15 Fe - 20,49 Ni - 5,36 Mo et 67,49 Fe - 18,65 Ni - 8,99 Co - 4,87 Mo.

CONCLUSION

Les conclusions essentielles qui peuvent être dégagées au terme de ce travail, sont les suivantes :

1°) INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION COBALT ET MOLYBDENE

- Pour tous les alliages à l'état ferritique ou martensitique, dont le rapport des pourcentages pondéraux Ni/Fe est constant, l'addition de cobalt a pour conséquence une élévation conjointe des températures de transformations structurales austénitique et martensitique; l'addition de molybdène qui élève peu la température de transformation austénitique, abaisse par contre la température de transformation martensitique.

- Quelle que soit la teneur en (Ni + Co), (Ni + Mo) ou (Ni + Co + Mo), la transformation martensitique des alliages homogénéisés dans le haut du domaine γ s'effectue toujours en une seule étape pour des vitesses de refroidissement de l'ordre de $300°C.h^{-1}$.

- Lors du chauffage à la vitesse de $300°C.h^{-1}$, nous avons montré, pour la première fois, qu'en dehors de la composition particulière de l'acier "Maraging, la réversion de la martensite en austénite s'effectue en une ou deux étapes successives, suivant la teneur de l'addition respective de cobalt ou de molybdène, ou de l'addition simultanée de ces deux éléments.

- L'étude des transformations structurales des alliages Fe Ni Co et Fe Ni Mo (à vitesse constante de chauffe et de refroidissement de $300°C.h^{-1}$) a montré que le diagramme métastable de JONES et PUMPHREY (établi expérimentalement pour le système binaire Fe Ni) pouvait être étendu aux coupes pseudo - binaires des systèmes ternaires Fe Ni Co et Fe Ni Mo.

- Lors du chauffage, nous avons montré pour les alliages Fe Ni Co, que la transformation magnétique ferro --> para est toujours confondue avec la transformation structurale martensite --> austénite. Par contre, lors du refroidissement, suivant la composition nominale de l'alliage, la transformation para --> ferro de l'austénite peut être distincte de la transformation structurale austénite --> martensite. Nous avons alors mis en évidence que la transformation martensitique s'effectue toujours avec :

. une faible diminution de l'intensité d'aimantation quand le point M_s est inférieur au point de Curie de l'austénite;

. une augmentation importante de l'intensité d'aimantation quand le point M_s est égal ou supérieur au point de Curie de l'austénite.

2°) NATURE DU MECANISME MIS EN JEU LORS DE LA REVERSION DE LA PHASE MARTENSITIQUE "MASSIVE" (A VITESSE MODEREE DE 300°C.H^{-1})

- Dans le cas des alliages ternaires et quaternaires dont le rapport des pourcentages pondéraux Ni/Fe est égal à celui de l'acier "Maraging" de référence et dont la transformation martensite --> austénite s'effectue en deux étapes nettement distinctes, nous avons montré que le processus d'évolution de la phase martensitique,

. dans la I° étape est le même pour tous les alliages et est identique à celui de l'alliage binaire Fe Ni de même rapport Ni/Fe;
. dans la II° étape est différent suivant que les alliages contiennent ou non du molybdène.

En effet, on observe lors des refroidissements consécutifs à des chauffes arrêtées à différentes températures T_R dans l'étape unique (alliage Fe Ni) ou dans la I° étape (alliages ternaires et quaternaires) de la transformation martensite --> austénite, soit qu'il ne se produit pas de transformation martensitique ($T_R \simeq A_{s_o}$), soit un point M_s toujours inférieur au point M_{s_o} ($T_R > A_{s_o}$). Par contre, lors des refroidissements effectués à partir de températures situées dans la II° étape, on observe un point M_s inférieur à M_{s_o} dans le cas des alliages Fe Ni Co et supérieur à M_{s_o} dans le cas des alliages Fe Ni Mo ou Fe Ni Co Mo.

- Dans chacune des étapes de la transformation martensite --> austénite, le mécanisme d'évolution prépondérant est du type diffusionnel. Cette conclusion est fondée sur :

. la variation des points M_s mis en évidence au cours du refroidissement succèdant à un chauffage arrêté à différentes températures comprises entre A_{s_o} et A_{f_o} ;
. celle des points A_s observés lors d'un réchauffage succèdant aux traitements du type précédent;
. le dédoublement éventuel de la transformation martensitique au cours du refroidissement succèdant à un chauffage à différentes températures comprises dans la II° étape de la transformation martensite --> austénite;
. l'étalement du point de Curie de l'austénite formée

entre les températures A_{s_o} et T_R.

- Le mécanisme éventuel compétitif de cisaillement n'a pu être décelé par les méthodes expérimentales utilisées.

- Nous avons montré que la transition marquée entre les deux étapes de la transformation martensite --> austénite, observée lors d'un chauffage anisotherme à $300°C.h^{-1}$ dans le cas des alliages ternaires et quaternaires, n'est pas liée à un changement magnétique de la martensite initiale. Cette transition ne peut d'autre part être associée au fait qu'il se développe ou non une précipitation avant que le point A_{s_o} soit atteint.

En fait, pour tous les alliages, il se produit dans la I° étape une décomposition progressive du type :

$$M \xrightarrow{A_{s_o}} M_P + \gamma_R \qquad (I)$$

$$\hookrightarrow M_{PP} + \gamma_{PR}$$

Les différentes phases du type M_P étant de plus en plus appauvries en nickel (alliages Fe Ni Co) ou nickel et molybdène (alliages Fe Ni Mo et Fe Ni Co Mo), il est donc concevable qu'il faille accroître la température pour continuer à former de l'austénite dans la II° étape : d'où l'existence d'une transition essentiellement liée à la formation de phases martensitiques nettement appauvries.

De plus, pour les alliages Fe Ni Mo et Fe Ni Co Mo, la thermorésistométrie et la dureté mettent en évidence (lors d'un chauffage à $300°C.h^{-1}$), la précipitation qui induit par ailleurs avant le point A_{s_o}, une hétérogénéité de concentration dans la martensite, ce qui conduit à deux phases martensitiques respectivement enrichie M_R et appauvrie M_P (en Ni + Mo). Les deux étapes de la transformation martensite --> austénite ultérieure à la précipitation, traduisent donc respectivement l'évolution de la phase martensitique M_R formée avant le point A_{s_o}, puis de deux phases appauvries en (Ni + Mo) : celle M_P formée avant A_{s_o}, l'autre M_{RP} formée par filiation à partir de M_R dans la I° étape suivant le schéma diffusionnel (I).

- Ces interprétations ont été confirmées par des expériences mettant en oeuvre des cycles thermiques cumulés, entre la température ambiante et différentes températures situées dans le domaine de la transformation martensite --> austénite, et effectués également à la vitesse de $300°C.h^{-1}$.

La modification de la vitesse de chauffage a par ailleurs confirmé les processus d'évolution proposés.

3°) PHENOMENE DE VIEILLISSEMENT SE PRODUISANT DANS LA MARTENSITE

L'étude par thermorésistométrie isotherme limitée aux deux alliages Fe Ni Mo et Fe Ni Co Mo, dont le rapport des pourcentages pondéraux Ni/Fe et Mo/Fe sont égaux à ceux de l'acier "Maraging" de référence a montré que :

- la précipitation s'effectue en une seule étape dans le cas de l'alliage ternaire Fe Ni Mo et en deux étapes dans le cas de l'alliage quaternaire Fe Ni Co Mo.

- les cinétiques de précipitation sont le plus correctement décrites par des équations du type JOHNSON- MEHL :

$$y(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$

Les valeurs limites ($t \dashrightarrow \infty$) à différentes températures de vieillissement de la propriété étudiée (soit ici la résistivité de l'alliage) - qui ne peuvent être atteintes en raison d'une part de la durée du vieillissement limitée à une centaine d'heures au cours des essais, d'autre part de la formation d'austénite de réversion - ainsi que les valeurs des coefficients n et k ont été déterminées par une méthode mathématique d'ajustement basée sur un développement de TAYLOR. Dans le cas des alliages Fe Ni Mo, des valeurs de l'ordre de 2/3 (prévues par certains modèles théoriques) ont été trouvées pour des températures de précipitation de l'ordre de 380°C. La microscopie électronique en transmission a alors confirmé une localisation préférentiellle des précipités sur les dislocations. Dans les tout premiers stades du vieillissement, la diffusion des rayons X aux petits angles a montré l'existence dans l'alliage quaternaire de rassemblements d'atomes analogues aux zones de GUINIER - PRESTON. Ces zones ont été mises en évidence par microscopie éléctronique sur lames minces uniquement en fond noir.

METHODE MATHEMATIQUE D'AJUSTEMENT ADAPTEE A L'EQUATION :

$$\rho_t = \rho_\infty + (\rho_o - \rho_\infty) \exp(-kt^n)$$

On désigne par At_i la valeur expérimentale de la résistivité mesurée.

a) Si $|f(t_i, \rho_\infty, k, n) - At_i| \leqslant r_i$

r_i désignant la précision de la mesure expérimentale

l'ajustement est bon;

b) Sinon on donne à ρ_∞, k et n les accroissements $\delta\rho_\infty, \delta k, \delta n$

on calcule alors :

$f(t_i, \rho_\infty + \delta\rho_\infty, k+\delta k, n+\delta n) - f(t_i, \rho_\infty, k, n)$ par un développement de TAYLOR

$$= \delta\rho_\infty \frac{\partial f(t_i, \rho_\infty, k, n)}{\partial \rho_\infty} + \delta k \frac{\partial f(t_i, \rho_\infty, k, n)}{\partial k} + \delta n \frac{\partial f(t_i, \rho_\infty, k, n)}{\partial n} + \ldots +$$

$$\frac{1}{n!}\left[(\delta\rho_\infty f_{\rho_\infty}(\rho_\infty + \theta\delta\rho_\infty, k+\theta\delta k, n+\theta\delta n) + \delta k f_k(\rho_\infty + \theta\delta\rho_\infty, k+\theta\delta k, n+\theta\delta n) + \delta n f_n(\rho_\infty + \theta\delta\rho_\infty, k+\theta\delta k, n+\theta\delta n)\right]^n$$

avec $0 < \theta < 1$

Nous avons limité ce développemnt à l'ordre 1.

A partir de l'ordre 2, chaque dérivée partielle s'annule ou contient le terme $\exp(-kt^n)$ en facteur. La constante k devant être strictement positive, la limite de chacune des expressions contenant le facteur $\exp(-kt^n)$ est imposée par celle de $\exp(-kt^n)$ quand $t \longrightarrow \infty$.

Calcul de $\delta\rho_\infty, \delta k, \delta n$.

On pose $f(t_i, \rho_\infty + \delta\rho_\infty, k+\delta k, n+\delta n) - At_i = R_i$

On minimise cette expression en choisissant une norme euclidienne

$$\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} R_i^2}$$

On pose $\sum_{i=1}^{i=n} R_i^2 = \varepsilon^2$

Il faut donc que

$$\frac{\partial(\varepsilon^2)}{\partial(\delta\rho_\infty)} = \frac{\partial(\varepsilon^2)}{\partial(\delta k)} = \frac{\partial(\varepsilon^2)}{\partial(\delta n)} = 0$$

soit $\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial(\delta\rho_\infty)} = \dfrac{\partial\varepsilon}{\partial(\delta k)} = \dfrac{\partial\varepsilon}{\partial(\delta n)} = 0$

comme $\sum_{i=1}^{i=n} R_i^2 = \varepsilon^2$ il faut que :

$$\sum_{i=1}^{i=n} R_i \frac{\partial R_i}{\partial(\delta\rho_\infty)} = \sum_{i=1}^{i=n} R_i \frac{\partial R_i}{\partial(\delta k)} = \sum_{i=1}^{i=n} R_i \frac{\partial R_i}{\partial(\delta n)} = 0$$

or $R_i = f(t_i, P_\infty + \delta P_\infty, k+\delta k, n+\delta n) - At_i$

$$R_i = f(t_i, P_\infty, k, n) + \delta P_\infty \frac{\partial f(t_i, P_\infty, k, n)}{\partial P_\infty} + \delta k \frac{\partial f(t_i, P_\infty, k, n)}{\partial k} + \delta n \frac{\partial f(t_i, P_\infty, k, n)}{\partial n} - At_i$$

d'où
$$\frac{\partial R_i}{\partial(\delta P_\infty)} = \frac{\partial f(t_i, P_\infty, k, n)}{\partial P_\infty}$$

$$\frac{\partial R_i}{\partial(\delta k)} = \frac{\partial f(t_i, P_\infty, k, n)}{\partial k}$$

$$\frac{\partial R_i}{\partial(\delta n)} = \frac{\partial f(t_i, P_\infty, k, n)}{\partial n}$$

et
$$\sum_{i=1}^{i=n} R_i \frac{\partial R_i}{\partial(\delta P_\infty)} = 0 \qquad \text{devient}$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[f(t_i, P_\infty, K, n) + \delta P_\infty \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} + \delta K \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} + \delta n \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} - At_i \right] \frac{\partial R_i}{\partial(\delta P_\infty)} = 0$$

soit
$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[f(t_i, P_\infty, K, n) + \delta P_\infty \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} + \delta K \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} + \delta n \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} - At_i \right] \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} = 0$$

Le système à résoudre est donc :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[f(t_i, P_\infty, K, n) + \delta P_\infty \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} + \delta K \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} + \delta n \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} - At_i \right] \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[f(t_i, P_\infty, K, n) + \delta P_\infty \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} + \delta K \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} + \delta n \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} - At_i \right] \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[f(t_i, P_\infty, K, n) + \delta P_\infty \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} + \delta K \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} + \delta n \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} - At_i \right] \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} = 0$$

comme $f(t_i, P_\infty, k, n) - At_i = r_i$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[r_i + \delta P_\infty \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} + \delta K \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} + \delta n \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} \right] \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[r_i + \delta P_\infty \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} + \delta K \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} + \delta n \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} \right] \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[r_i + \delta P_\infty \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial P_\infty} + \delta K \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial K} + \delta n \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} \right] \frac{\partial f(t_i, P_\infty, K, n)}{\partial n} = 0$$

soit

$$\begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial P_\infty}\right)^2 & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial K}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial P_\infty}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial P_\infty}\right) \\ \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial P_\infty}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial k}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)^2 & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial K}\right) \\ \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial P_\infty}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial K}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta P_\infty \\ \delta K \\ \delta n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sum_{i=1}^{i=n} r_i \frac{\partial f}{\partial P_\infty} \\ -\sum_{i=1}^{i=n} r_i \frac{\partial f}{\partial K} \\ -\sum_{i=1}^{i=n} r_i \frac{\partial f}{\partial n} \end{pmatrix}$$

On calcule $\delta\rho_\omega$, δk et δn par la méthode de CRAMER

Pour simplifier on pose :

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\rho_\omega \\ \delta K \\ \delta n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{14} \\ F_{24} \\ F_{34} \end{pmatrix}$$

Le déterminant G est égal à :

$$F_{11}\left[F_{22}F_{33} - F_{23}F_{32}\right] - F_{12}\left[F_{21}F_{33} - F_{31}F_{23}\right] + F_{13}\left[F_{21}F_{32} - F_{22}F_{31}\right]$$

or $F_{12} = F_{21}$; $F_{13} = F_{31}$; $F_{23} = F_{32}$

Les déterminants D(1) ; D(2) ; D(3) sont respectivements égaux à :

$$D(1) = F_{14}\left[F_{22}F_{33} - F_{23}F_{32}\right] - F_{24}\left[F_{21}F_{33} - F_{31}F_{23}\right] + F_{34}\left[F_{21}F_{32} - F_{22}F_{31}\right]$$

$$D(2) = F_{11}\left[F_{24}F_{33} - F_{34}F_{23}\right] - F_{21}\left[F_{14}F_{33} - F_{13}F_{34}\right] + F_{31}\left[F_{14}F_{23} - F_{13}F_{24}\right]$$

$$D(3) = F_{11}\left[F_{22}F_{34} - F_{24}F_{32}\right] - F_{21}\left[F_{12}F_{34} - F_{14}F_{34}\right] + F_{31}\left[F_{12}F_{24} - F_{14}F_{22}\right]$$

et $\delta\rho_\omega = \frac{D(1)}{G}$ $\quad$ $\delta K = \frac{D(2)}{G}$ $\quad$ $\delta n = \frac{D(3)}{G}$

ANNEXE II

PROGRAMME F O R T R A N

```
      DIMENSION A(12),T(12),Y(12),R(12),F(3,4),DE(3),D(3)
      REAL K*4,N*4
      YBT(I)=1.-EXP(-K*T(I)**N)
      YKT(I)=(B-AA)*T(I)**N*EXP(-K*T(I)**N)
      YNT(I)=(B-AA)*K*ALOG(T(I))*T(I)**N*(EXP(-K*T(I)**N))
      CALL RPSLID
      CALL RPSLDE (EPS,K,N,B,AA)
   15 DO 20 I=1,12
      CALL RPSLDE (A(I))
      CALL RPSLDE (T(I))
   20 CONTINUE
   14 DO 12 I=1,12
      Y(I)=B+(AA-B)*EXP(-K*T(I)**N)
      R(I)=Y(I)-A(I)
      WRITE (6,40) R(I)
   40 FORMAT (1H ,(6F9.4))
   12 CONTINUE
      WMAX=ABS(R(1))
      DO 50 I=1,12
      IF (ABS(R(I)).GT.WMAX) WMAX=ABS(R(I))
   50 CONTINUE
      WRITE (6,40) WMAX
      IF (WMAX-EPS) 13,80,80
   80 DO 1 I=1,3
      DO 1 J=1,4
      F(I,J)=0.
    1 CONTINUE
      DO 100 I=1,12
      F(1,1)=F(1,1)+YBT(I)**2
      F(2,1)=F(2,1)+YBT(I)*YKT(I)
      F(3,1)=F(3,1)+YBT(I)*YNT(I)
      F(2,2)=F(2,2)+YKT(I)**2
      F(3,2)=F(3,2)+YKT(I)*YNT(I)
      F(3,3)=F(3,3)+YNT(I)**2
      F(1,4)=F(1,4)-R(I)*YBT(I)
      F(2,4)=F(2,4)-R(I)*YKT(I)
      F(3,4)=F(3,4)-R(I)*YNT(I)
  100 CONTINUE
      F(1,2)=F(2,1)
      F(1,3)=F(3,1)
      F(2,3)=F(3,2)
      WRITE (6,41) ((F(I,J),I=1,3),J=1,4)
   41 FORMAT (3(10X,F14.4))
      G=F(1,1)*(F(2,2)*F(3,3)-F(2,3)*F(3,2))-F(2,1)*(F(1,2)*F(3,3)-F(3,2
     1)*F(1,3))+F(3,1)*(F(1,2)*F(2,3)-F(1,3)*F(2,2))
      D(1)=F(1,4)*(F(2,2)*F(3,3)-F(3,2)*F(2,3))-F(2,4)*(F(1,2)*F(3,3)-F(
     13,2)*F(1,3))+F(3,4)*(F(1,2)*F(2,3)-F(2,2)*F(1,3))
      D(2)=F(1,1)*(F(2,4)*F(3,3)-F(3,4)*F(2,3))-F(2,1)*(F(1,4)*F(3,3)-F(
     11,3)*F(3,4))+F(3,1)*(F(1,4)*F(2,3)-F(1,3)*F(2,4))
      D(3)=F(1,1)*(F(2,2)*F(3,4)-F(2,4)*F(3,2))-F(2,1)*(F(1,2)*F(3,4)-F(
     11,4)*F(3,2))+F(3,1)*(F(1,2)*F(2,4)-F(1,4)*F(2,2))
      DE(1)=D(1)/G
      B=B+DE(1)
      DE(2)=D(2)/G
      K=K+DE(2)
      DE(3)=D(3)/G
      N=N+DE(3)
      WRITE(6,40)B,K,N
      GO TO 14
   13 STOP
      END
```

ANNEXE III

ECART TYPE SUR LES VALEURS DE L'INTENSITE DIFFUSE E $(\vec{s})$ DES COURBES DE DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES .

L'écart type d'une fonction f (x, y, z .....) dont les écarts types sur les variables x, y, z .... sont respectivement σx, σy, σz .... est :

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma^2 x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma^2 y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \sigma^2 z + \ldots}$$

à condition que les écarts soient petits.

On appelle :

N_I le nombre de coups correspondant à l'intensité diffusée (sans correction) par l'échantillon, comptés pendant le temps t pour l'angle de diffusion ε.

N_2 le nombre de coups correspondant à l'intensité diffusée par le montage comptés pendant le temps t pour l'angle de diffusion ε.

N_4 le nombre de coups correspondant à l'intensité du faisceau direct comptés pendant le temps t' .

N_5 le nombre de coups correspondant à l'intensité du faisceau direct compte tenu de l'absorption de l'échantillon, comptés pendant le temps t'.

$N_3 = N_2 \times \frac{N_5}{N_4}$, le nombre de coups correspondant à l'intensité diffusée par le montage corrigée de l'absorption, comptés pendant le temps t pour l'angle de diffusion ε.

$f = N_I - N_3$ représente le nombre de coups correspondant à l'intensité diffusée par l'échantillon pendant le temps t pour l'angle de diffusion ε corrigée de l'absorption.

d'où :

$$\sigma_f = \sqrt{\sigma_{N_I}^2 + \left(\frac{N_5}{N_4}\right)^2 \sigma_{N_2}^2 + \left(\frac{N_2}{N_4}\right)^2 \sigma_{N_5}^2 + \left(\frac{N_2\, N_5}{N_4^2}\right)^2 \sigma_{N_4}^2}$$

On a choisi de prendre $\sigma_{N_i} = \pm \sqrt{N_i}$ pour lequel 68 % des valeurs de N_i se trouvent dans l'intervalle $N_i - \sigma_{N_i}$, $N_i + \sigma_{N_i}$;

d'où :

$$\sigma_f = \sqrt{N_I + N_3 \left[\left(\frac{N_5 + N_2}{N_4}\right) + N_2\, N_5\right]}$$

C'est cet écart type $\pm \sigma_f$ qui a été reporté sur les courbes $E(\vec{s}) = f(\varepsilon)$.

PUBLICATIONS RELATIVES AUX PHENOMENES MIS EN EVIDENCE DANS CE TRAVAIL

I - Analysis of heterodiffusion phenomena and characterization of KIRKENDALL SMIGELSKAS effect in sintered powder compacts.

C. SERVANT et G. CIZERON

Physics of Sintering N°I (I969)

2 - Influence inhibitrice d'un traitement thermique en deux étapes sur l'importance du gonflement et de la porosité liés au phénomène KIRKENDALL SMIGELSKAS développé lors du frittage de mélanges de poudres de fer et de nickel.

C. SERVANT et G. CIZERON

C.R. Acad. Sc. Paris, t. 267, Série C,(I6 décembre I968), p. I67I à I674.

3 - Etude de l'effet des additions de cobalt et de molybdène sur les transformations structurales des alliages de type "Maraging".

C. SERVANT et G. CIZERON

Mém. Sc. Rev. Mét. 66, N° 7 - 8 (I969), p. 53I à 540.

4 - Etude du vieillissement d'alliages ternaire Fe Ni Mo et quaternaire Fe Ni Co Mo par dilatométrie, résistivité électrique et microscopie électronique.

C. SERVANT, G. MAEDER, G. CIZERON et P. LACOMBE

Mém. Sc. Rev. Mét. LXVIII N° 4, I97I, p. 20I à 2I3.

5 - Study of Fe Ni Co ternary system.

C. SERVANT, G. CIZERON et P. LACOMBE

Journal of the Iron and Steel Institute (sous presse)

6 - Comportement des alliages Fe - 2I,66 Ni, Fe - I8,4 Ni - I5,0 Co, Fe - I6,8 Ni - 5,0 Mo soumis à des cycles thermiques cumulés à 300°C.h^{-I}.

G. MAEDER, C. SERVANT , G. CIZERON et P. LACOMBE

Communication aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, Octobre I97I.

Mém. Sc. Rev. Mét. (sous presse)

B I B L I O G R A P H I E

1 - J. PITAUD - Les aciers "Maraging" - Extrait de la Revue du Nickel, Vol 29, n° 6, (novembre, décembre 1963).

2 - Les aciers Maraging à 18% de Ni au Co, Mo. Revue du Nickel - Vol 28, n° 2, (mars, avril 1962).

3 - R.F. DECKER, J.T. EASH, et A.J. GOLDMAN, ASM, Trans. Quartely 55, (1962), p. 58.

4 - A. GOLDBERG et J. WELD, Trans. ASM. Quart. 47, (5) (mai 1968), p. I99.

5 - A. GOLDBERG, Trans. of A.S.M., Quart. 61 (1) mars (1968), p.26.

6 - G.A. BERESNEV ... V.G. GROVALD, Metal I. Term. Obra. Metal., n° 6, (juin 1968), p. 15.

7 - L.N. BELYAKOV, V.L. NIKOL'SKAYA, S.S. RYZHAK, Metal I. Term. Obr Metal, n° 6, (juin 1968), p. 26.

8 - G. MAEDER, G. CIZERON, P. LACOMBE, Mém. Scient. Rev. Met. LXVI, n° 3, (1969), p. I79.

9 - P. LEGENDRE, X. WACHE, Mém. Scient. Rev. Met. LXI, (1964), n° 1.

10 - J.P. THEVENIN, Thèse de IIIè cycle, (décembre 1966) Paris.

11 - R. BORRELLY, Thèse de Docteur ès Sciences Appliquées, (1965), Lyon.

12 - Y. ADDA et J. PHILIBERT. La diffusion dans les solides - Tomes I et II. Ed. PUF, Paris (1966).

13 - C.D. CHOMSKI, Thèse de IIIè cycle, Paris (1967).

14 - M.L. WAYMAN et G.C. SMITH, Metal. Trans. (mai 1970), vol 1.

15 - J.P. LAURENT, Communication personnelle.

16 - R. COLADAS, Thèse de IIIè cycle, Paris, (Juin 1969).

17 - G. CIZERON, Mém. Scient. Rev. Met., 60, (1963), p. 195.

18 - A. GUINIER, Théorie et Technique de la Radiocristallographie.

19 - A.M. LEVELUT, Thèse de Docteur d'Etat, Paris, (1968).

20 - J. MITITCH et G. CIZERON, Compt. Rendus 242, (1956), p. 1177.

21 - C. SERVANT et G. CIZERON, Physics of Sintering n° 1 (1969).

22 - C. SERVANT et G. CIZERON, Compt. Rendus, Ac. Sci. Paris 267, (16 décembre 1968), pp. 1671-1674.

23 - P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, Mém. Sci. Rev. Mét. 1963, vol. 60

24 - M. BADIA et A. VIGNES, Compt. Rend. 264 (1967), p. 858.

25 - J.I. GOLDSTEIN et R.E. OGILVIE, Trans. AIME, (1965), 233.

26 - F.W. JONES et W.I.PUMPHREY, J. Iron Steel Institute, 163 (1949), p. 121.

27 - L. KAUFMAN et M. COHEN, Journal of Metals (octobre 1956), p. 1393.

.../...

28 - W.S. OWEN et E.A. WILSON, Physical Properties of martensite and bainite Editeur Perey Lund, HUMPHRIES and Co., London and Bradford (1965).

29 - C.M. WAYMAN, Physical Properties of martensite and bainite. Editeur Perey Lund, HUMPHRIES and Co., London and Bradford (1965).

30 - R.B.G. YEO, Trans. of AIME (1962), 224.

31 - R.B.G. YEO, Trans. of ASM (1964), 57.

32 - S. JANA et C.M. WAYMAN, Trans. of AIME, Vol. 239, (août 1967), p. 1187.

33 - J.F. BREEDIS et C.M. WAYMAN, Trans. AIME, vol. 224, (décembre 1962), p. 1128.

34 - P.M. KELLY et J. NUTTING, J.I.S.I. (mars 1961), p. 199.

35 - CHRISTIAN, Physical Properties of martensite and bainite. Editeur Perey Lund, HUMPHRIES and Co., London and Bradford (1965).

36 - R.G. DAVIES et C.L. MAGEE, Metal. Trans. Vol 1, (octobre 1970), p. 2927.

37 - J.M. MARDER et A.R. MARDER, Trans. of ASM, Vol. 62 (1969).

38 - CULLITY, Elements of X Ray diffraction - Addison Wesley, 3è Edit. (1967).

39 - L. ZWELL, D.E. CARNAHAN et G.R. SPEICH, Metall. Trans. Vol. 1 , (avril 1970), p. 1007.

40 - BELOV, Magnetic Transitions, Traduit du russe par FURRY, Boston Technical Publishers, Inc, (1965).

41 - A. HERPIN, Théorie du magnétisme - Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, PUF, (1968).

42 - E. DURAND, Magnétostatique, Paris (1968), Edit. Masson et Cie.

43 - G.R. SPEICH, Trans. T.M.S. AIME (1969), Vol. 245, p. 2553-65.

44 - R. BOZORTH, Ferromagnetism. Editeur Van Nostrand Company Inc - New-York, (1951).

45 - SCOTT H. Trans. AIME 89, p. 506.

46 - F. RHINES, Phase diagrams in metallurgy. Mc Graw - Hill, Book Company Inc. New-York (1956).

47 - E. JOSSO, Rev. de Métallurgie, 47 (1950).

48 - E. JOSSO, VALACHON, Les alliages Fe-Ni et Fe-Ni-Cr, Centre d'information du nickel, (1959).

49 - HULL, BURGESS, NAVIAS. J. of Applied Physics, 12, p. 698-707, (1941).

50 - H. MASUMOTO, Sci. Rep. Tohotu Imp. Univ. 20, (1931), p. IOI-I23.

51 - M. HANSEN, Constitution of binary alloys, Mc. Graw Hill Book Co, New-York, (1958).

52 - A.K. SINHA, R.A. BUCKLEY et W. HUME, ROTHERY. J.I.S.I. (Fév. 1967), p.I9I.

53 - B.R. BANERJEE and J.J. HAUSER. Symposium : Transformations and hardenability in steels. Climax molybdenum company of Michigan (1967), p. 133 - 153.

54 - C. SERVANT et G. CIZERON, Mém. Scientif. Rev. Métal. LXVI, n^{os} 7 - 8, 1969.

55 - C. SERVANT, G. MAEDER, G. CIZERON et P. LACOMBE, Mém. Scientif. Rev. Métal., n 4, 1971, p. 201 à 213.

56 - G. KRAUSS and M. COHEN, Trans. AIME, vol. 227, February 1963, p.278 - 280.

57 - M.I. ZAKHAROVA, I.A. IGNATOVA and N.A. KHATANOVA, Fiz. Metal. Metalloved. 6, n° 3, 1958, p. 475 - 479.

58 - BELOV, Magnetic transitions, Tr from Russian by FURRY, Boston, Technical Publishers, Inc. 1965.

59 - W.S. OWEN and E.A. WILSON, Physical properties of martensite and bainite, Perey Lund, Humphries & Co Ltd, London and Bradford, p. 53 à 57.

60 - V.I. ZEL'DOVITCH and V.D. SADOVSKIY, Fiz. Met. Metalloved.,21, 4, 1966, p. 541 - 545.

61 - S. SHAPIRO and G. KRAUSS, Trans. AIME, vol. 239, Sept. 1967, p. 1408 - 1415.

62 - W. PITSCH, Trans AIME, vol 242, Sept. 1968, p. 2019 - 2021.

63 - D.A. COLLING, Metallurgical Transactions, vol. 1, June 1970, P. 1677 - 1682.

64 - J.P. THEVENIN, communication privée.

65 - J.W. CHRISTIAN, Martensite fundamentals and technology, edited by E.R. PETTY, 1970, Longman Group LTD.

66 - G. MAEDER, communication privée.

67 - R. BOZORTH, Ferromagnetism, Editor Van Nostrand Company Inc. New-York, 1951, p. 726.

68 - R. BOZORTH, ibid, p. 162.

69 - G. MAEDER, communication privée.

70 - C. SERVANT, G. MAEDER, G. CIZERON et P. LACOMBE, Mém. Scientif. Rev. Métal., n° 4, 1971, p. 201 à 213.

71 - P. LEGENDRE et X. WACHE, Mém. Sci. Rev. Mét. LXI, n° 1, 1964, p. 33 - 42.

72 - A. GOLDBERG and D. O'CONNOR , Nature - Vol.213, n°5072, January 14,1967, p.170-171.

73 - G. KRAUSS Jr., Sc.D. Thesis, Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass., 1961.

74 - C. KITTEL, Introduction à la Physique des Solides, Dunod Paris 1970

75 - BARDEEN , Journ. of Appl. Phys. , 11 1940 , 88.

76 - J.M. ZIMAN , Electrons and Phonons , Oxford , Clarendon Press , 1960.

77 - BURKE , La Cinétique des changements de phases dans les métaux , Traduction Française, Masson Cie. 1968, Paris.

78 - A.H. COTTRELL and B.A. BILBY, Proc. Phys. Soc.,A 62, 1949, 49.

79 - S.HARPER , Phys. Rev., 83, 1951, 209.

80 - B.R. BANERJEE,and J.J. HAUSER; Symposium : Transformations and Hardenability in Steels, Climax Molybdenum Company of Michigan, 1967 , 133-153.

81 - J.M. CHILTON and C.J. BARTON, Trans. Quart. ASM , 60, 1967.

82 - A.F. YEDNERAL and M.D. PERKAS, Fiz. Metal. Metalloved., in English in the Physics of Metals and Metallography, 26 n° 5 , 1968.

83 - L. ROESCH et G. HENRY, Rev. Met. Novembre 1969, 725-740.

84 - Y. ADDA et J. PHILIBERT, La Diffusion dans les Solides, T. II, P.U.F. 1966.

85 - B.J. THOMAS, Communication J.A. 1970, Mém. Sc. Rev. Mét., LXVIII, n° 4, 1971, 212.

86 - S. FLOREEN and R.F. DECKER, Trans. Quart. ASM, 55, 1962, 518 .

87 - S. FLOREEN , Trans. Quart. ASM, 57, 1964, 38-47.

88 - K. DETERT, Arch. Eisenhüttenwesen, 37, 1966, 579.

89 - D.T. PETERS and C.R. CUPP, Trans. Metal. Soc. AIME, 236, 1966, 1420.

90 - R. COURRIER, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 271, 21 Décembre 1970.

91 - J. BLIN , Diffusion Centrale des Rayons X par les Métaux, Publ. Sci. et Techn. du Ministère de l' Air, 1956.

92 - J. BLIN et A. GUINIER, C.R. Acad. Sci., Paris , 1er Juin 1953,2151.

93 - A. GUINIER, G. FOURNET, Small-angle scattering of X-rays, N.Y. J. Wiley and Sons, Inc., 1955.

94 - K.SOENO et T. KURODA, Trans I.S.I.J., Vol. 10, 1970, 369-378.

95 - B.D. CULLITY, Elements of X rays diffraction, Edit. Adison Weshlen, Publishing Company Inc. Reading Massachussetts, U.S.A., 1959.

96 - J. BOURGEOT, P. MAITREPIERRE, J. MANENC et B. THOMAS, "Fifth International Materials Symposium". University of California, Berkeley, California, Sept. 13 - 17 1971.

97 - A. GOLDBERG, A.S.M. Trans. Quart., 61, 1, March 1968, 26.

98 - K. W. ANDREWS, D.J. DYSON and S.R. KEOWN, Interprétation of electron diffraction patterns, Published by Adam Hilger LTD, 98, St. Pancras Way, London NW I.